



Développement de dispositifs hybrides à base de nanocristaux colloïdaux pour l'émission et la photodétection dans le visible et l'infrarouge

Hélène Bourvon

► To cite this version:

Hélène Bourvon. Développement de dispositifs hybrides à base de nanocristaux colloïdaux pour l'émission et la photodétection dans le visible et l'infrarouge. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI044 . tel-00845447

HAL Id: tel-00845447

<https://theses.hal.science/tel-00845447>

Submitted on 17 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Hélène BOURVON

Thèse dirigée par **Christophe WYON** et
codirigée par **Stéphanie LE CALVEZ**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et de
Technologies de l'Information du CEA Grenoble**

dans l'**École Doctorale « Ingénierie Matériaux Mécanique
Energétique Environnement Procédés Production »**

Développement de dispositifs hybrides à base de nanocristaux colloïdaux pour l'émission et la photodétection dans le visible et l'infrarouge

Thèse soutenue publiquement le **28 Septembre 2012**,
devant le jury composé de :

M. Christophe WYON

Directeur de Recherche, CEA-Leti Minatec, Grenoble, Directeur de thèse

M^{me} Stéphanie LE CALVEZ

Ingénieur de recherche, CEA-Leti Minatec, Grenoble, Co-encadrante

M. Thierry OUISSE

Professeur, INP Grenoble, Grenoble, Président

M. Yvan BONNASSIEUX

Maître de conférences et directeur adjoint du LPICM, Ecole
Polytechnique Palaiseau, Rapporteur

M. Lionel HIRSCH

Chargé de Recherche, CNRS, Bordeaux, Rapporteur

M^{me} Vanessa WOOD

Chef du laboratoire nanoélectronique, ETH, Zurich, Examineur

M. Peter REISS

Chef du laboratoire LEMOH, UMR CNRS-CEA, Grenoble, Invité



Remerciements

Au terme de ces 3 ans, je souhaite adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse et ont permis par leur soutien et leurs conseils, de la mener à bien.

Tout d'abord, je tiens à remercier Mme Emilie Viasnoff pour m'avoir accueillie comme doctorante dans son laboratoire et pour m'avoir soutenue dans mes recherches. Ses relectures d'articles m'ont été très précieuses.

Je voudrais également remercier M. Christophe Wyon, mon directeur de thèse. Malgré son éloignement physique, il m'a été d'une grande aide pendant la rédaction de ce manuscrit et a toujours su trouver le temps pour répondre à mes questions.

Je voudrais adresser aussi mes plus sincères remerciements à M. Thierry Ouisse, M. Yvan Bonnassieux, M. Lionel Hirsch qui ont accepté de participer à mon jury de thèse. Je remercie également Mme Vanessa Wood pour s'être jointe à ce jury. Ses articles, notamment ceux rédigés lorsqu'elle était en thèse au MIT, ont côtoyé mes livres de chevet ces 3 dernières années.

Je remercie également M. Peter Reiss qui a non seulement accepté de se joindre à ce jury mais qui a aussi suivi les avancées de mes recherches lors de nos réunions Quasimir. Je suis très fière de l'article que nous avons écrit ensemble et pour lequel sa contribution a été essentielle.

Je souhaite remercier tout particulièrement mon encadrante de thèse, Stéphanie Le Calvez. Je lui dois beaucoup, d'un point de vue scientifique et professionnel bien sûr mais aussi d'un point de vue plus personnel. Elle a su orienter mes travaux avec enthousiasme et motivation. Je ressors de ces 3 années grandie, et c'est en grande partie grâce à elle. Nos pauses thé de 17h, nos longues conversations et son rire me manqueront. Je lui souhaite le meilleur pour elle et sa petite famille.

En continuant dans la lignée « girl power », je voudrais remercier également Sylvia Meunier Della Gatta et Cécile Phillipot. Merci pour toutes ces manip faites pour Quasimir. Sylvia, ta recette de lasagne restera dans mon top 3 de recettes, je la garderai secrète même sous la torture ! Et puis, Cécile, grâce à toi j'ai découvert le côté obscure des QDs, la chimie, ce vilain mot qui me faisait peur ! Merci à toi pour tous ces bons moments passés au C5 ou près de ce MEB aux effluves douteuses!

Doudou, l'heure est venue de te remercier également. Tu es vraiment quelqu'un de bien, je te souhaite un bel avenir.

Romain (dit Rominou), merci! Même si nous sommes trop nombreux sur cette bonne vieille Terre, ces 3 ans sans toi n'auraient pas été pareils. Je remercie aussi la Essilor team, Damien,

Baptiste, Denis, Anthony. J'essayerai de retenir la différence d'habitude de chasse entre crocodile et alligator, promis !

Evidemment, je voudrais remercier également toutes les personnes du labo LCV :

La « cluster team », Tony, Hahn, Thierry, Ahlem, Marie-Line, vous avez été d'une grande aide pour ma thèse, merci beaucoup pour votre gentillesse, pour votre disponibilité et pour mes créneaux pré-réservés au planning ! Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous !

Je remercie aussi les « H3-midistes » du labo. Umberto, Tony, Fred, Denis, Henri, Laurence, Patrick, Bernard, Thierry, François, Stéphane, Hani. Malgré nos différents culinaires, merci pour tout, j'ai beaucoup aimé travailler et discuté avec vous. Vous êtes une super équipe ! Et puis, j'ai une pensée particulière pour les thésards et stagiaires du labo. Karim, Thuy, Michaël, Julien, Seb : merci pour votre bonne humeur ! Je pense particulièrement à Anthony et Assia avec qui j'ai pu travailler et à Jean-Yves, à qui revient l'étiquette du « je-suis-en-3^{ème}-année-de-thèse-et-je-panique ». Je leur souhaite à tous une belle réussite et une bonne continuation.

Je voudrais remercier également quelques personnes ayant collaboré avec nous sur le projet : Pierre Gidon pour sa caractérisation de photodétecteurs IR, Névine Rochat pour le FTIR et Philippe Grosse pour les sources IR.

Enfin, je crois que 3 ans de thèse, c'est une expérience que l'on ne peut vivre sereinement que bien entourée. Mes amis, qu'ils soient en Bretagne, à Grenoble, en France ou ailleurs, m'ont toujours beaucoup aidée, conseillée et faite rire ! Je vous aime les coupains ! J'espère profiter encore longtemps de la Chartreuse avec vous, n'oubliez pas que c'est en rando qu'on n'est pas les plus malheureux ! ». Louloute, ma poulette, merci pour ton soutien et ton amitié indéfectible toutes ses années. Je ferai attention aux crocodiles, promis.

Mon père, ancien pépiniériste, m'a souvent dit que pour lui le rôle des parents est proche de celui des tuteurs pour les plantes. Elles poussent par elles-mêmes mais sont recadrées et soutenues par le tuteur lorsqu'elles partent de travers. Ma famille, mes parents, mamounette, mes frères et sœurs, Maël, Joël m'ont beaucoup soutenue et aidée que ce soit pendant cette thèse ou bien avant. Je les en remercie.

Enfin, last but not least, comment ne pas te remercier Adri... Tu m'auras soutenue maintes et maintes fois dans mes moments de doute. Tu as toujours été là pour moi, j'espère te rendre la pareille en étant toujours là pour toi en retour. Merci de me supporter jour après jour...

Enfin, je remercie toutes les personnes non citées ici. Si elles lisent ces lignes, c'est peut-être qu'elles auraient dû l'être. Je leur demande de bien vouloir m'excuser pour cette omission.

Table des matières

Remerciements	3
Glossaire	9

Introduction générale.....	11
-----------------------------------	-----------

Chapitre 1

Principes de fonctionnement des dispositifs organiques à base de nanocristaux semiconducteurs

colloïdaux	15
Introduction	17
I. Les nanocristaux.....	17
A. Structure des nanocristaux	17
B. Propriétés électroniques et optiques	19
C. Synthèse et fonctionnalisation de surface.....	23
II. Optoélectronique organique.....	27
A. Les matériaux semiconducteurs organiques	27
B. Le fonctionnement des dispositifs organiques classiques	32
III. Les dispositifs hybrides à base de QDs étudiés dans cette thèse	42
A. Les QDLEDs.....	42
B. Les photodétecteurs NIR à base de QDs.....	48
Conclusions générales du chapitre 1 et orientations de cette thèse	53
Références du chapitre I	54

Chapitre 2

Techniques de dépôt et Méthodes de caractérisation

Introduction	61
I. Techniques de dépôts des différentes couches organiques et inorganiques.....	62
A. Dispositifs de test.....	62
B. Méthodes de dépôt des couches organiques et d'encapsulation	62
C. Etat de l'art du dépôt des QDs.....	68
D. L'encapsulation des dispositifs	75

II. Méthodes de caractérisations.....	77
A. Caractérisations morphologiques.....	77
B. Caractérisations électro-optiques.....	85
Conclusions générales du chapitre 2	88
Références du chapitre 2	89

Chapitre 3

Développement de QDLEDs par voie liquide	91
Introduction	93
I. Développement de sources OLEDs hybrides par voie liquide.....	94
A. Choix des polymères organiques et design de l'empilement.....	94
B. Etude du traitement de surface de l'ITO	98
C. Optimisation des paramètres de dépôts des polymères.....	103
D. Comparatif des performances des OLEDs hybrides.....	112
II. Développement de QDLEDs par voie liquide	119
A. Comparaison des méthodes de dépôt des QDs.....	120
B. Comparaison des dispositifs QDLEDs réalisés à partir de ces diverses méthodes de dépôt des QDs.....	126
Conclusions générales du chapitre 3	132
Références du chapitre 3	133

Chapitre 4

Une nouvelle technique de dépôt des QDs: le Langmuir-Schaeffer Stamping	135
Introduction	137
I. Développement d'une technique originale de dépôt des QDs.....	138
A. Principe de la méthode.....	138
B. Etude et optimisation de la qualité des dépôts de QDs	139
II. Caractérisation in-situ par GISAXS	145
A. Principe de l'expérience.....	145
B. Exploitation des clichés GISAXS	146
III. Application de la méthode aux QDLEDs.....	153
A. Performances électro-optiques de nos QDLEDs.....	153
B. Mécanismes physiques en jeu dans les QDLEDs.....	155
Conclusions générales du chapitre 4	166
Références du chapitre 4	167

Chapitre 5

Développement de nouveaux dispositifs pour le proche-infrarouge169

Introduction	171
I. Choix et synthèse des nanocristaux pour le proche infrarouge.....	171
A. Choix des nanocristaux	171
B. Synthèse des nanocristaux de PbS.....	174
II. Développement de photodétecteurs hybrides pour le proche infrarouge	177
A. Développement de photodétecteurs proche infrarouge par voie humide	177
B. Perspectives d'améliorations.....	183
III. Développement de sources hybrides pour le proche infrarouge	188
A. Excitation des nanocristaux de PbS par photoluminescence	188
B. Excitation des nanocristaux de PbS par électroluminescence.....	189
Conclusions générales du chapitre 5	197
Références du chapitre 5	198

Conclusion générale : Bilan et perspectives201

Annexes205

Codes d'analyse pour le GISAXS.....	206
Publications au cours de la thèse.....	208

Glossaire

AFM : Microscope à Force Atomique

Ag: Argent

ALD : Atomic layer Deposition

AlQ₃ : Tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III)

BAM : Microscope à Angle de Brewster

BCP: 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

BDT : benzenedithiol

Bphen: 4, 7-diphenyl-1,10-phenanthroline

CEA: Commissariat aux Energies Atomiques et Alternatives

CIJ: Continuous Inkjet

CVD: Chemical Vapor Deposition

DMSO: diméthylsulfoxyde

DoD: Drop on Demand

EBL/HBL: Electron/Hole Blocking Layer

EDT : Ethanedithiol

EG : Ethylène Glycol

EL : Electroluminescence

EML : Emitting Layer

EQE: External Quantum Efficiency

ESRF: European Synchrotron Radiation Facility

ETL/HTL: Electron/Hole Transport Layer

FRET: Förster Resonance Energy Transfer

F₄TCNQ : 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

FWHM : Full width at half maximum ou largeur à mi-hauteur

GISAXS : Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering ou Diffusion des rayons X aux petits angles

HIL: Hole Injection Layer

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

IR: InfraRouge

ITO: Indium Tin Oxide

LCV: Laboratoire des Composants pour la Visualisation

LED : Light Emitting Diode

LEMOH: Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride
 LSS: Langmuir-Schaeffer Stamping
 LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
 MEB : Microscope à Balayage Electronique
 NIR: Near InfraRed
 NPB: N,N'-di(naphtalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine
 OA: Orbitale Atomique
 OA : Acide Oléique
 oDCB : Orthodichlorobenzène
 OLA: Oleylamine
 OLED: Organic Light Emitting Diode
 OPD : Photodétecteur organique
 OPV : Cellule solaire organique
 PCBM : [6,6]-phenyl-C₆₁-butanoate de méthyle
 PD : Photodétecteur
 PDMS : polydimethylsiloxane
 PE: Power Efficiency
 Pedot : pss : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) de sodium
 P₃HT : poly(3-hexylthiophène)
 PL : Photoluminescence
 PLED: Polymer Light Emitting Diode
 poly-TPD: poly- N,N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl) 1, 1'-biphenyl-4, 4' diamine
 PVK : poly(9-vinylcarbazole)
 QD: Quantum Dot
 QDLED: Quantum Dot Light Emitting Diode
 QY : Quantum Yield ou rendement quantique
 RMS: Roughness Mean Square
 SC : Semiconducteur
 STTB : spiro-TTB ou 2,2',7,7'-tetra(N,N-di-tolyl)amino-spiro-bifluorene
 TAZ: 3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole
 TPD : N,N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl) 1, 1'-biphenyl-4, 4' diamine

Introduction générale

Les nanocristaux colloïdaux semiconducteurs possèdent des propriétés optiques réellement attrayantes. L'une des principales caractéristiques des nanocristaux réside dans le fait que leurs propriétés physiques, et notamment optiques, dépendent naturellement de leur composition chimique, mais également de leur diamètre. Avec un seul type de nanocristal et en faisant varier son diamètre, il est possible de balayer diverses gammes d'une même propriété physique. Les positions spectrales des pics d'émission et d'absorption des nanocristaux deviennent ainsi des paramètres totalement maîtrisables. Grâce à un excellent contrôle lors de la synthèse, les chimistes sont maintenant capables de faire croître des échantillons de nanocristaux faiblement dispersés en termes de diamètre. Ils parviennent donc à sélectionner les nanocristaux adéquats en fonction des dispositifs qu'ils veulent développer. Pour élaborer des dispositifs optoélectroniques pour le visible et le proche infrarouge (500-1600nm), les nanocristaux colloïdaux semiconducteurs sont indéniablement prometteurs car ils offrent un large choix de longueurs d'onde d'émission ou d'absorption.

Le laboratoire des Composants pour la Visualisation (LCV), dans lequel j'ai effectué ma thèse, est très compétent dans le domaine de l'électronique organique et des OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) en particulier. Mes travaux de thèse ont porté sur l'intégration des nanocristaux dans des empilements de matériaux organiques pour développer des sources puis des photodétecteurs visibles et proche infrarouge.

Mon premier objectif a été d'élaborer des sources hybrides visibles à bases de nanocristaux (ou QDLEDs) pour dans un second temps explorer le proche-infrarouge. Le fait de développer des QDLEDs visibles nous a permis en effet de nous familiariser avec le sujet et les équipements tout en utilisant les compétences du laboratoire dans le développement des technologies OLED. L'étude de méthodes de dépôt des polymères et des nanocristaux en voie liquide s'est rapidement avérée indispensable.

Afin de présenter l'ensemble de ces études, ce manuscrit est subdivisé en 5 chapitres.

Dans le premier chapitre, nous introduirons diverses notions théoriques pour offrir aux lecteurs les bases nécessaires à une bonne compréhension de ce manuscrit. Nous évoquerons les propriétés semiconductrices exceptionnelles des nanocristaux, puis nous expliquerons le fonctionnement des dispositifs OLEDs, des cellules solaires et des photodétecteurs organiques. Enfin, nous présenterons l'état de l'art des composants hybrides à base de nanocristaux colloïdaux.

Dans le deuxième chapitre, les méthodes de fabrication de nos dispositifs seront détaillées. Les techniques de dépôts de matériaux par voie sèche et par voie liquide seront passées en revue. Enfin, nous introduirons les moyens de caractérisations des films minces et des nanocristaux utilisés dans le cadre de ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous allons présenter une première stratégie pour le développement de Quantum Dots Light Emitting Diodes visibles (ou QDLEDs). Celle-ci est basée sur le dépôt de matériaux organiques (polymères) par voie liquide. Nous présenterons les performances des premières QDLEDs. Dans ce chapitre, nous focaliserons nos efforts sur un problème technologique clé de ce projet, à savoir le dépôt des QDs par voie liquide.

Dans le quatrième chapitre, une technique originale de dépôt des QDs par voie sèche sera exposée. Son principe sera expliqué et les résultats de diverses caractérisations des films minces et des nanocristaux seront présentés pour mettre en exergue les attraits de la technique de dépôt des nanocristaux. Dans ce chapitre, nous étudierons également les mécanismes physiques impliqués dans l'émission de lumière par les QDs.

Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre de cette thèse, nous élargirons notre étude au proche infrarouge. La synthèse de nanocristaux de PbS sera présentée, ainsi que les performances des tous premiers photodétecteurs et sources proche infrarouge du laboratoire.

Chapitre I

Principes de fonctionnement des dispositifs organiques à base de nanocristaux semiconducteurs colloïdaux

Introduction	17
I. Les nanocristaux.....	17
A. Structure des nanocristaux	17
B. Propriétés électroniques et optiques	19
C. Synthèse et fonctionnalisation de surface.....	23
II. Optoélectronique organique.....	27
A. Les matériaux semiconducteurs organiques	27
B. Le fonctionnement des dispositifs organiques classiques.....	32
III. Les dispositifs hybrides à base de QDs étudiés dans cette thèse	42
A. Les QDLEDs.....	42
B. Les photodétecteurs NIR à base de QDs.....	48
Conclusions générales du chapitre 1 et orientations de cette thèse	53
Références du chapitre I	54

Introduction

Le but de ce premier chapitre est multiple. Nous allons y aborder diverses notions afin de construire des bases solides sur lesquelles s'appuieront les chapitres suivants. Pour cela, nous verrons dans un premier temps en détail ce que sont les nanocristaux et en quoi leurs propriétés physiques et optiques les rendent intéressants pour des applications en optoélectronique organique. Ensuite, les principes de base de l'électronique organique seront présentés, ainsi que le fonctionnement des principaux dispositifs organiques. Enfin, nous introduirons le fonctionnement des deux composants à base de nanocristaux étudiés durant cette thèse, à savoir les QDLEDs (Quantum Dot Light Emitting Diodes) et les photodétecteurs InfraRouges (IR) à base de nanocristaux. Nous établirons l'état de l'art de la recherche concernant ces 2 composants hybrides.

I. Les nanocristaux

A. Structure des nanocristaux

Lorsque le diamètre d'une particule cristalline ne dépasse pas les 10nm, cette nanoparticule est appelée nanocristal. Typiquement, un nanocristal est constitué de quelques centaines à plusieurs milliers d'atomes. L'une des principales caractéristiques d'un nanocristal réside dans le fait que ses propriétés physiques (température de fusion, structure cristalline, propriétés électriques et optiques...) dépendent de sa taille ¹ : à partir d'un même matériau de départ et juste en faisant évoluer la taille du nanocristal, il est possible de balayer diverses gammes d'une même propriété physique.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de nanocristaux :

- Les nanocristaux créés par des techniques physiques comme l'épitaxie par jet moléculaire. Ces nanocristaux sont utilisés notamment dans des applications de télécommunications, détections infrarouge ou encore dans des lasers à cascade quantique. Des contraintes induites par la différence entre les constantes des réseaux cristallins génèrent souvent des défauts.
- Les nanocristaux colloïdaux en solution, préparés par voie chimique, dont le diamètre est contrôlé pendant la synthèse.

Pour nos applications hybrides, la seconde catégorie de nanocristaux est plus prometteuse que la première. Ce sont eux que nous avons intégrés dans des dispositifs optoélectroniques. En effet, les nanocristaux épitaxiés sont bien souvent polydispersés en taille, de plus faible intensité de photoluminescence et moins facilement intégrable dans des empilements de grande surface. Enfin, leur taille est fortement dépendante du substrat sur lequel ils croissent, ce qui réduit leur utilisation. La taille des nanocristaux colloïdaux est, quant à elle, maintenant facilement modifiable et maîtrisable grâce au contrôle de leur synthèse, les nanocristaux sont donc adaptables facilement aux besoins.

Pour simplifier la lecture de ce manuscrit, nous parlerons simplement de nanocristaux ou de Quantum Dots (QDs) pour désigner des nanocristaux colloïdaux. Par ailleurs, tous les QDs ne sont pas forcément du type nanocristaux colloïdaux, c'est un abus de langage.

Il existe plusieurs gammes de nanocristaux colloïdaux, de différentes tailles et morphologies (Figure 1 - 1). Les chimistes ont mis en place plusieurs types de protocoles selon le type de QDs qu'ils cherchaient à synthétiser.

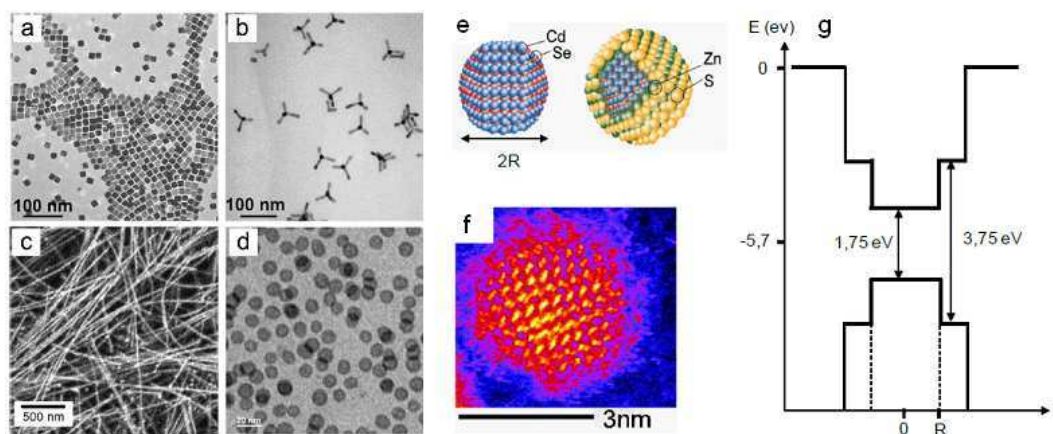


Figure 1 - 1 : A gauche : exemples de nanomatériaux inorganiques de formes et morphologies différentes synthétisés par voie colloïdale. a - cubes de PbSe, b - tétrapodes de CdTe, c - Nanofils de PbSe et d - nanoparticules d'oxyde de fer d'après Talapin *et al.*², e – représentation schématique d'un nanocristal de CdSe passivé par une coquille de ZnS, f – image TEM d'un nanocristal de CdSe, g - profil de potentiel de ce même nanocristal

Les QDs plus communs sont élémentaires (Ge, Si) ou issus une combinaison d'éléments (CdSe, PbSe, CdS, ZnO, InAs, InSb, GaAs). Les nanocristaux se synthétisent en solution sous forme de suspension colloïdale. Souvent, comme sur la Figure 1 - 1 à droite, les chimistes font croître une coquille autour du cœur des nanocristaux. En effet, il n'est pas rare que le cœur des QDs présente des liaisons pendantes réactives, qu'une coquille permet de passiver pour stabiliser l'ensemble du nanocristal. Le choix du matériau pour la coquille est crucial puisqu'il faut faire en sorte de minimiser l'écart entre les paramètres cristallins du cœur et de la coquille. Pour éviter toute coalescence ou sédimentation,

les chimistes passivent aussi la surface des nanocristaux à l'aide de longues chaînes organiques, les ligands. Ces ligands empêchent l'agrégation des particules par répulsion. De leur nature dépend la solubilité des QDs dans un solvant donné.

B. Propriétés électroniques et optiques

1. Propriétés électroniques

Les propriétés étonnantes des QDs sont essentiellement dues à ce qu'on appelle *le confinement quantique*. A l'état massif, un semiconducteur inorganique non dopé se caractérise par sa bande de valence et sa bande de conduction, séparées d'une bande d'énergie interdite, le gap, de largeur E_g . Dans ces bandes, les niveaux d'énergie ne sont pas discrétisés, il y a continuum d'énergie. Lorsque l'on étudie un semiconducteur donné, les changements entre l'état bulk de ce matériau et son état réduit à l'échelle nanométrique sont remarquables. Dans un nanocristal, le nombre d'atomes étant fini, les bandes ne sont plus continues et les niveaux d'énergies se discrétisent. On lui associe alors plutôt un niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). A l'origine, ces appellations sont plutôt destinées aux matériaux organiques, mais comme les nanocristaux sont considérés comme des atomes artificiels, leur comportement est proche de ceux des molécules organiques. Nous développerons ces notions de HOMO/LUMO dans la suite. Par ailleurs, la discrétisation se retrouve aussi sur les densités d'état électroniques des QDs, Figure 1 - 2.

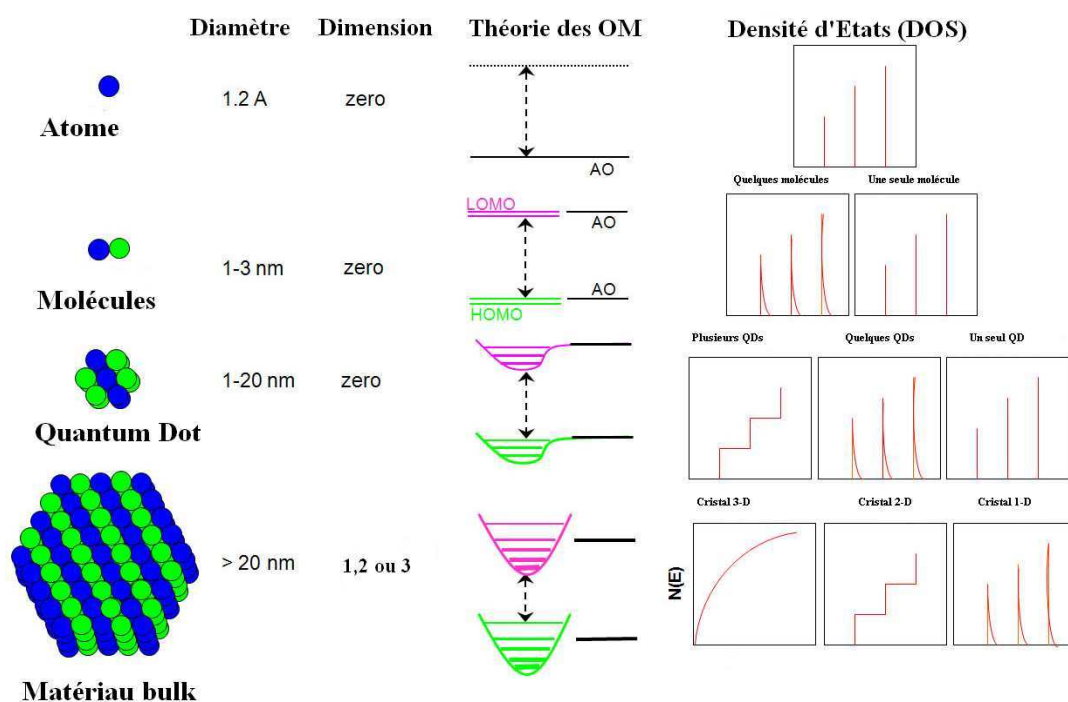


Figure 1 - 2 : Exemple de discrétisation des niveaux d'énergie d'après Bera *et al.*³

Le confinement quantique devient particulièrement important lorsque la taille de la particule devient comparable ou plus petite que le *rayon de Bohr*. Le rayon de Bohr correspond à la demi-distance moyenne entre l'électron et le trou dans le nanocristal et peut être calculé dans le cadre du modèle planétaire de Bohr.

Nous présentons Figure 1 - 3 une représentation schématique d'un exciton dans un matériau massif puis dans un nanocristal dont le rayon de Bohr est plus grand que le diamètre du nanocristal.

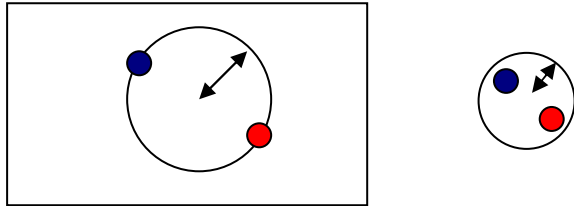


Figure 1 - 3 : Effet de taille et confinement quantique : à gauche un exciton dans un matériau massif, à gauche un exciton dans un nanocristal

Grâce à ce confinement quantique, les scientifiques peuvent moduler le gap du matériau en faisant varier sa taille. Ainsi, le gap du CdS peut varier de 4.5eV à 2.5eV entre un régime moléculaire et un cristal macroscopique (Figure 1 - 4) ⁴.

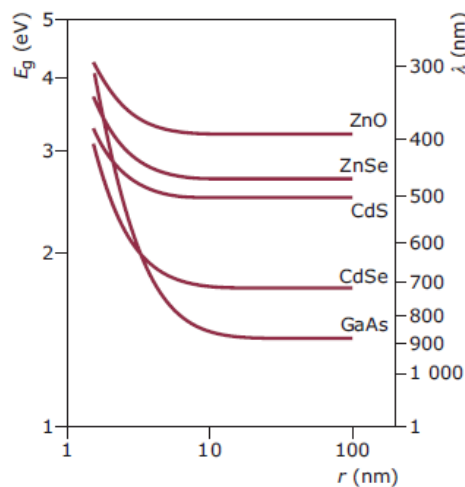


Figure 1 - 4 : Evolution théorique des band gap de divers matériaux en fonction de leur taille ¹

Un modèle simple permet de comprendre le confinement quantique. Un nanocristal peut être modélisé par une particule sphérique confinée dans une région finie en 3 dimensions grâce à des murs de potentiel infini aux bords de cette région. A l'intérieur de la boîte, la particule ne subit aucune force. Ce modèle assez scolaire permet de comprendre les propriétés physiques de base des QDs. Dans ce modèle, l'énergie de band gap est donnée par l'équation suivante:

$$E_{g,eff} = E_g^{solide} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_o} \frac{1}{r} \quad \text{Equation 1 - 1}$$

avec E_g^{solide} gap du solide sous sa forme macroscopique, m_e^*, m_h^* masses effectives de l'électron et du trou, ϵ_r, ϵ_o permittivités relative et du vide, r rayon de la particule, d'après Brus *et al.*⁵.

Le premier terme E_g^{solide} démontre que le gap du nanocristal dépend à la base de la nature même du matériau massif. Le second terme montre que le gap effectif de la particule est inversement proportionnel à r^2 et augmente lorsque le rayon r diminue. A contrario, le troisième terme, un terme d'attraction coulombienne entre le trou et l'électron, engendre une diminution du gap lorsque r diminue. Cependant, lorsque r est vraiment petit, c'est le terme en $\frac{1}{r^2}$ qui prédomine et au final, le gap augmente. Cette formule permet d'expliquer assez simplement l'adaptabilité du gap des QDs et par là même l'origine de nombreuses de leurs caractéristiques.

Dans le Tableau 1 - 1, nous présentons quelques caractéristiques des nanocristaux couramment utilisés.

Matériau	Structure	Type	E_g^{solide} (à 300K en eV)	m_e^*	m_h^*	ϵ_r	r_b (nm)
ZnO	Wurtzite	II-VI	3.2	0.28	0.54	8.2	2.4
ZnSe	Cubique	II-VI	2.69	0.157	0.935	8.7	3.4
CdS	Wurtzite	II-VI	2.49	0.2	1.3	8.8	2.7
CdSe	Wurtzite	II-VI	1.74	0.13	0.74	9.5	4.6
CdTe	Cubique	II-VI	1.43	0.1	0.48	7.2	4.6
GaAs	Cubique	III-V	1.43	0.067	0.49	12.9	11.6
InAs	Cubique	III-V	0.35	0.025	0.41	14.9	33.5

Tableau 1 - 1 : Caractéristiques de quelques nanocristaux II-VI et III-V d'après Reiss *et al.*¹

2. Propriétés optiques

Les nanocristaux colloïdaux semiconducteurs étudiés dans cette thèse possèdent des propriétés optiques exceptionnelles. Tout d'abord, ils sont *fluorescents* : après une excitation, généralement optique, les nanocristaux peuvent émettre spontanément des photons. Lorsqu'un nanocristal est excité par une énergie plus grande qu' E_g , un électron passe du niveau HOMO au niveau LUMO en laissant derrière lui un trou. La recombinaison de ce trou et de cet électron en un état lié appelé exciton peut ensuite engendrer une émission de photons par désexcitation de l'exciton. Si des défauts existent dans la structure du nanocristal ou à sa surface, les électrons et trous photo-excités

peuvent être piégés et l'émission peut être légèrement décalée ou réduite. Le contrôle des défauts est donc un point crucial à maîtriser, notamment par la croissance de coquille comme nous l'avons vu. La qualité des QDs et leur efficacité d'émission peut s'exprimer en terme de *rendement quantique* ou quantum yield en anglais (QY). Il est défini par le ratio du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. Habituellement, il est compris entre 5 et 50%. S'il est plus élevé, cela signifie que les QDs présentent peu de défauts.

Les QDs possèdent une autre caractéristique: la lumière qu'ils émettent par *photoluminescence* ou par *électroluminescence* (après excitation optique ou électrique) est relativement monochromatique comparée à la lumière émise dans les OLEDs par exemple. En effet, lors d'une synthèse, la taille des QDs étant de mieux en mieux maîtrisée, la poly-dispersion en taille est donc très faible. Dans un même échantillon, la dispersion en termes de gap est donc elle aussi très faible et par conséquent le spectre de photoluminescence mesuré est souvent étroit avec une faible largeur à mi-hauteur de l'ordre de 30 nm (Full Width at Half Maximum, FWHM). En comparaison, les FWHM des matériaux standards utilisés dans les OLEDs sont supérieurs à 50 nm en général. Cette pureté de couleur est primordiale pour toutes les applications où les QDs sont utilisés comme sources de lumière comme pour les écrans plats par exemple. Elle en améliore la saturation et le contraste. Combinée avec la possibilité de modifier le gap des QDs, il est donc possible de choisir par la chimie et avec exactitude la longueur d'onde que l'on souhaite émettre, comme illustré par la Figure 1 - 5.

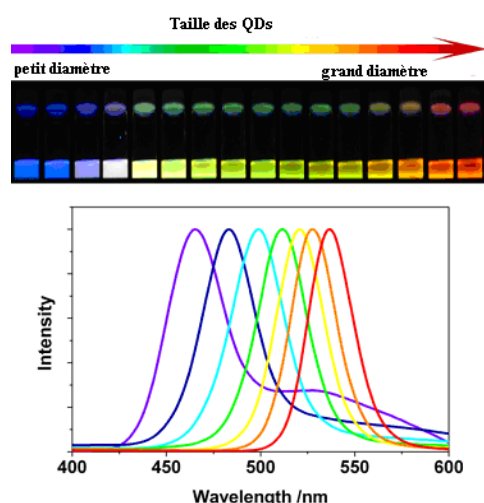


Figure 1 - 5 : Gamme de QDs de CdSe de diamètre différent sous UV et leurs spectres de photoluminescence ³

Par ailleurs, en ce qui concerne les spectres d'absorption des QDs, chaque pic peut être associé à une transition électronique entre des niveaux discrets. Lorsqu'ils présentent peu de défauts structuraux, les QDs n'absorbent pas les longueurs d'ondes plus grandes que celles du pic excitonique, c'est-à-dire des énergies plus petites que celle du gap E_g . En travaillant sur la taille des QDs, on peut donc en

modifier l'absorption: cette propriété sera au cœur du fonctionnement des photodétecteurs comme nous le verrons par la suite.

C. Synthèse et fonctionnalisation de surface

1. Synthèse des nanocristaux en solution colloïdale

Comme nous venons de le voir, les propriétés électroniques et optiques les plus intéressantes des nanocristaux viennent du fait que leur gap est contrôlable directement en agissant sur leur diamètre. La monodispersité des QDs dans un même lot permet en effet d'obtenir les meilleures performances possibles en termes de transport et de propriétés optiques et favorise la qualité des films minces de QDs déposés. Les scientifiques ont donc cherché à maîtriser la croissance des QDs en solution afin d'obtenir des échantillons monodisperses en taille et stable en solution (de haute qualité). Pour cela, plusieurs voies ont été explorées, elles sont résumées par la Figure 1 - 6 .

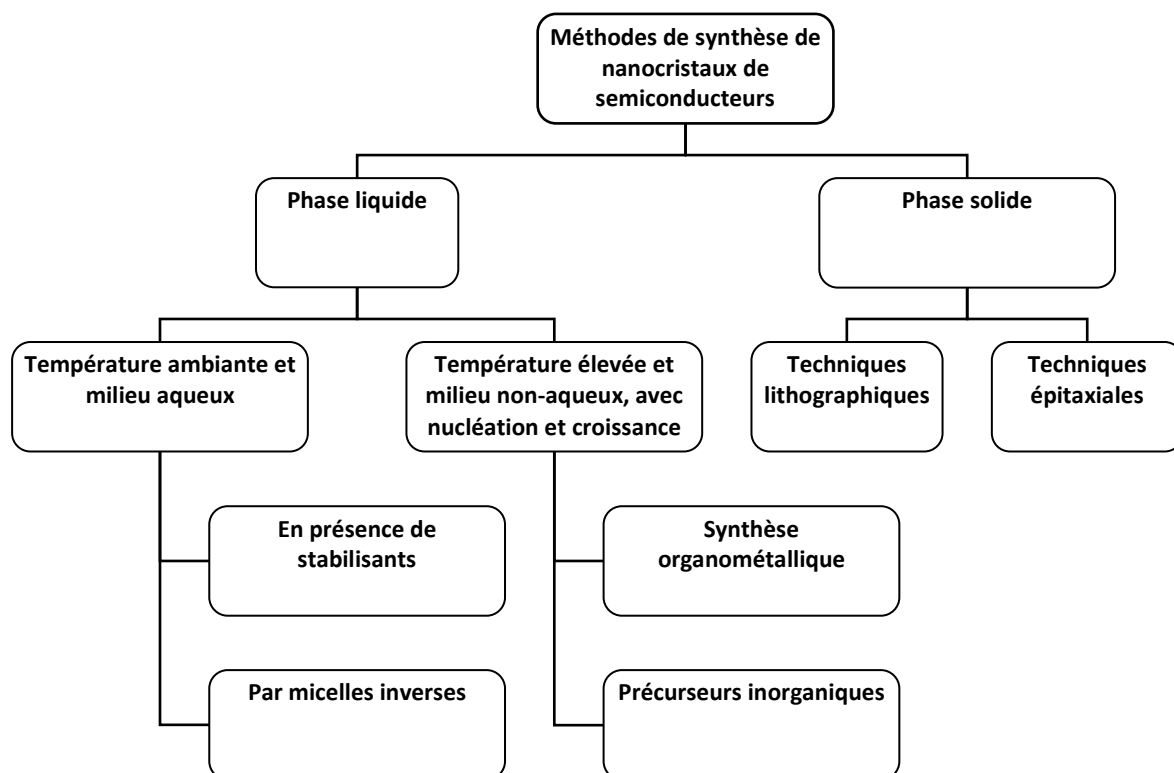


Figure 1 - 6 : Les principales méthodes utilisées pour la synthèse de nanocristaux semiconducteurs

L'approche « top-down », c'est-à-dire le broyage mécanique de matériaux massifs, a vite été abandonnée : elle engendre une importante dispersion de la taille des QDs et introduit trop de contaminants et défauts dans les nanocristaux créés. L'approche chimique de nucléation en solution

a donc été développée. Pour synthétiser par voie chimique des nanoparticules, il faut nécessairement qu'il y ait précipitation d'un solide dans une solution initiale par un effet de sursaturation^{6 7 2}.

L'idée de base de la synthèse est de produire une nucléation par précipitation soudaine puis de gérer la croissance des nanoparticules dans un second temps. Cette technique permet le contrôle de la taille des nanocristaux. De nombreuses études sur les solutions colloïdales ont été faites dans les années 50 par Lamer, par exemple⁸. Elles n'ont été reprises pour la croissance des nanocristaux en solution que très récemment, dans les années 80-90 avec une première synthèse en 1993^{6 9 10 11}.

La synthèse des nanocristaux se fait à partir de 3 composants indispensables : les précurseurs, les surfactants organiques et les solvants. Souvent, des sels inorganiques ou des composés organométalliques sont utilisés comme précurseurs. Les surfactants, de longues chaînes carbonées généralement ou des acides phosphoniques (par exemple l'acide oléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) ou l'oxyde de trioctylphosphine TOPO $\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$) adhèrent à la surface des nanocristaux et empêchent toute agrégation. Il est possible de classer les techniques de synthèse des QDs colloïdaux en deux catégories :

- *les synthèses à température ambiante en phase aqueuse* par dissolution de sels inorganiques et contrôle du pH ou par précipitation à l'intérieur de micelles inverses¹
- *les synthèses à haute température, dans des milieux non-aqueux* par injection rapide des réactifs (un précurseur organométallique et un chalcogénure approprié) comme sur la Figure 1 - 7 . Une saturation apparaît à l'injection, il y a précipitation instantanée. Ensuite, une autre phase commence, celle de la croissance des germes ainsi formés⁶.

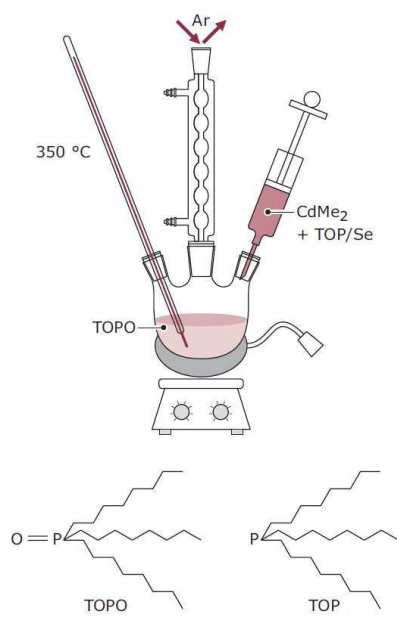


Figure 1 - 7 : Synthèse organométallique de CdSe¹

Les nanocristaux synthétisés se présentent sous forme de *colloïde* c'est à dire sous forme de nanoparticules solides en équilibre dans un liquide. Cet équilibre peut être brisé de diverses façons, par sédimentation, coalescence, floculation ou encore crémage¹². Tout l'enjeu des recherches actuelles reste donc la maîtrise de la stabilité des solutions colloïdales de QDs, notamment grâce aux ligands.

2. Fonctionnalisation de surface

Lors de la synthèse, un certain type de ligand est greffé autour du nanocristal, mais il est possible de procéder à un échange de ligands post-synthèse. Cette étape d'échange peut s'avérer primordiale pour le développement de certains dispositifs optoélectroniques comme nous le verrons plus tard. En effet, les ligands de synthèse sont souvent assez longs (une dizaine de carbone), ce qui rend la surface du nanocristal isolante. Pour augmenter l'efficacité du transfert de charges, les ligands sont souvent raccourcis ou fonctionnalisés à l'aide de divers groupements². Le tableau suivant récapitule les différents ligands utilisés par les chimistes et leurs propriétés.

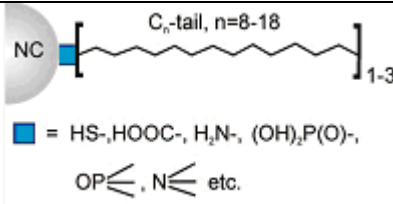
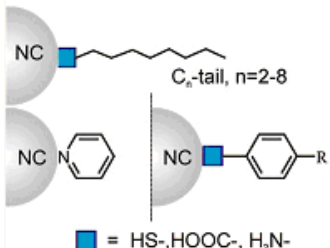
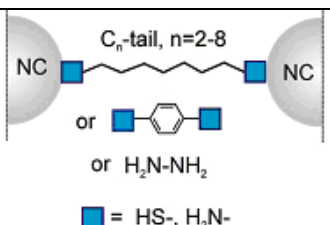
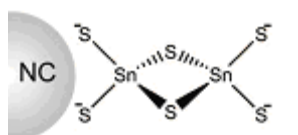
Type de ligand	Structure chimique	Distance entre les particules	Fonctions, caractéristiques, exemples
Molécules avec une unique tête et une longue chaîne hydrocarbonée	 <p>■ = HS-, HOOC-, H₂N-, (OH)₂P(O)-, OP≡, N≡ etc.</p>	>1,5nm	<ul style="list-style-type: none"> - les plus communément utilisés lors de synthèse - bonne stabilité des solutions colloïdales - surface hydrophobique - faible conductivité des QDs en film, $\sigma \sim 10^{-12} - 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$
Molécules plus courtes avec un groupement fonctionnel unique	 <p>■ = HS-, HOOC-, H₂N-</p>	0.3 – 1nm	<ul style="list-style-type: none"> - préparés par traitement direct des QDs ou échange de ligands en solution - stabilité plus faible en solution - meilleure conductivité - ex : butylamine
Molécules avec 2 groupements fonctionnels	 <p>■ = HS-, H₂N-</p>	0.3 – 1nm	<ul style="list-style-type: none"> - préparés par traitement direct des QDs
Complexes métal-chalcogène		>0.5nm	<ul style="list-style-type: none"> - préparés par échange de ligands en solution - surface hydrophile - élimination des ligands d'origine

Tableau 1 - 2 : Les différents ligands utilisés pour stabiliser les nanocristaux et leurs propriétés d'après Talapin *et al.*²

En résumé, les nanocristaux sont des cristallites de quelques nanomètres de diamètre formés d'un cœur, souvent d'une coquille stabilisante et de ligands qui assurent leur solubilité dans divers solvants. Par la synthèse, leur gap peut être contrôlé avec précision, et par là même, leurs propriétés optiques et électroniques. Ils sont très robustes lorsqu'ils sont inorganiques et peuvent être utilisés sous forme de solution colloïdale ce qui permet d'utiliser diverses techniques de dépôts « bas-coût » comme nous le verrons dans le prochain chapitre. On peut aussi modifier chimiquement leur surface pour améliorer leur conductivité par exemple ou pour mieux les déposer. Les nanocristaux sont des nanosources de lumière avec un large spectre d'absorption et un spectre d'émission très étroit. En les incorporant dans des dispositifs optoélectroniques appropriés, une lumière pure et saturée peut être émise dans le cas des sources. Dans le cas des photodétecteurs, la gamme de détection pourraient être poussée jusqu'à des longueurs d'ondes non détectées jusqu'alors, comme le proche infrarouge par exemple.

II. Optoélectronique organique

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré les attraits potentiels des nanocristaux et pourquoi nous souhaitons les intégrer dans des dispositifs optoélectroniques. Pour cette thèse, nous avons choisi de travailler avec deux types de matériaux :

- Des nanocristaux inorganiques semiconducteurs (SC), présentés dans le paragraphe précédent, sélectionnés pour leurs propriétés optiques (plus précisément des nanocristaux de CdSe/ZnS et de PbS, nous expliquerons par la suite ces choix)
- Des matériaux organiques SC que nous allons maintenant introduire et qui vont jouer ici un rôle d'injection et de transport de charges électriques.

Un matériau est *organique* lorsque la liaison carbone-hydrogène est à la base de sa structure chimique. Sinon, il est dit minéral ou par abus de langage inorganique. Jusqu'à présent, les recherches en microélectronique ont surtout favorisé les études sur les composants à base de matériaux minéraux comme le silicium. Ce n'est qu'assez récemment, vers les années 1990, que l'électronique organique s'est réellement développée, avec les recherches sur divers composants optoélectroniques comme les Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), les cellules solaires (Organic Photovoltaic cells ou OPV) ou les photodétecteurs.

Pour pouvoir expliquer comment fonctionnent les sources et photodétecteurs à base de QDs développés lors de cette thèse, nous avons choisi d'aborder dans un premier temps la physique des matériaux et dispositifs organiques simples, sans nanocristaux, déjà connue et développée dans notre laboratoire ou par différentes équipes de recherche. La physique des composants à base de nanocristaux sera expliquée en fin de chapitre, une fois les bases plus simples posées.

A. Les matériaux semiconducteurs organiques

1. Les petites molécules et polymères conjugués

En électronique organique, on distingue deux types de matériaux semiconducteurs selon leur masse molaire : les petites molécules et les polymères conjugués. Lorsqu'on parle de petites molécules, c'est souvent pour désigner des composés poly-aromatiques hydrocarbonés comme l'antracène, le pentacène ou le rubrène, Figure 1 - 8. Leurs cycles aromatiques sont à l'origine de leurs propriétés semiconductrices. Un grand nombre de petites molécules peuvent se déposer par évaporation

thermique, méthode présentée dans le chapitre 2, ce qui permet de contrôler au nanomètre près l'épaisseur déposée.

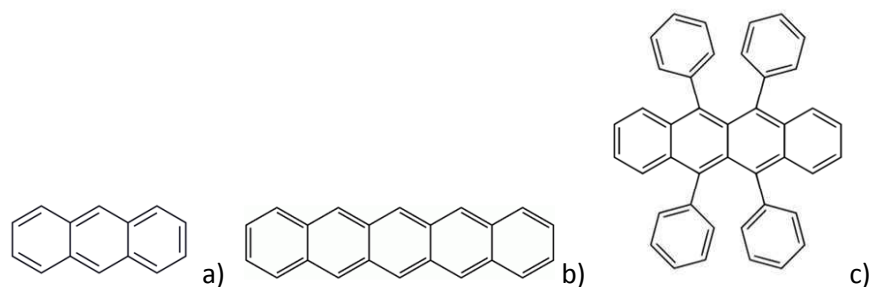


Figure 1 - 8 : Exemple de petites molécules utilisées en électronique organique (anthracène en a, pentacène en b et rubrène en c)

Les polymères sont quant à eux caractérisés par la répétition d'un motif de base : le monomère. Si le nombre de motif répété est élevé, ils ne peuvent pas être évaporés directement par une simple activation thermique. Nous verrons par la suite qu'ils sont déposés par diverses voies liquides, ce qui engendre des problèmes de dissolution de couches. Les polymères sont formés de chaînes macromoléculaires entremêlées dans une phase amorphe ou bien régulièrement espacées dans une phase cristalline. Les polymères conjugués sont par définition composés de longues chaînes carbonées, présentant des liaisons conjuguées doubles et simples alternées comme sur la Figure 1 - 9.

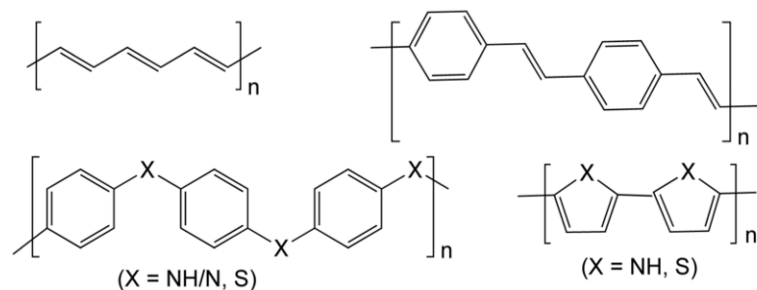


Figure 1 - 9 : En haut à gauche puis dans le sens des aiguilles d'une montre : le polyacétylene; le polyphénylène vinylène; le poly pyrrole (X = NH) ou le polythiophène (X = S) et enfin le polyaniline (X = NH/N) ou le sulfure de polyphénylène (X = S).

2. Origine de la semiconductivité

Les matériaux organiques peuvent, tout comme les matériaux inorganiques, être classés selon leurs propriétés électriques en tant qu'*isolants*, *semiconducteurs* ou *conducteurs*. **Dans les matériaux minéraux classiques**, les propriétés électriques dépendent de la position du *niveau de Fermi* par rapport aux *bandes de conduction* et de *valence*, comme illustré sur la Figure 1 - 10 . Les semiconducteurs sont des intermédiaires entre les métaux, qui ne présentent pas de bande

d'énergie interdite et les isolants qui, au contraire présentent un grand gap. Ce qui est appelé *gap*, ou *bande d'énergie interdite*, correspond à la différence d'énergie entre la bande de valence (pleine d'électrons à 0 K) et la bande de conduction (vide d'électrons à 0 K). Le niveau de Fermi correspond, quant à lui, à l'énergie maximale atteinte par les électrons à 0 K. Pour un semiconducteur, ce niveau est situé dans la bande interdite. Lorsque la température augmente, les électrons de la bande de valence acquièrent de l'énergie et peuvent atteindre la bande de conduction vide en laissant derrière eux une lacune appelée *trou*. Si un champ électrique externe est appliqué dans cette configuration, un électron de valence voisin de la lacune peut se déplacer : le matériau commence à conduire de l'électricité. La conductivité d'un SC inorganique peut être contrôlée par *dopage*, c'est-à-dire par l'introduction de niveaux dans le gap. On parle de *dopage n* ou *p* selon le type d'impuretés introduites (donneurs ou accepteurs d'électrons respectivement).

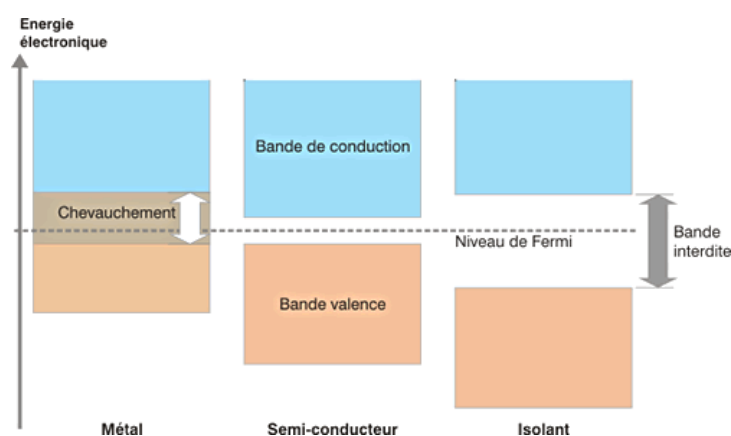


Figure 1 - 10 : Position du niveau de Fermi dans les métaux, semiconducteurs et isolants, pour des matériaux classiques type Si

Pour les matériaux organiques, le classement isolant/SC/conducteur peut être repris : il dépend pour l'essentiel du type de liaisons présentes au sein du matériau. La théorie des liaisons moléculaires pouvant vite devenir très complexe et n'étant pas au cœur des recherches de cette thèse, seules quelques grandes lignes seront esquissées ici ^{13 14 15}.

Tout d'abord, les orbitales d'un atome donné peuvent être de différents types, comme représenté sur la Figure 1 - 11.

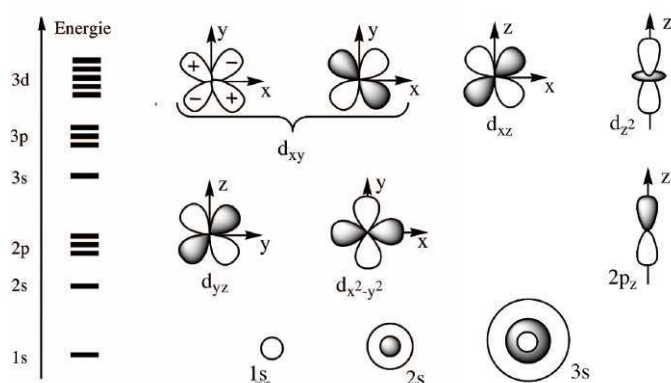


Figure 1 - 11 : Formes et énergies approximatives d'Orbitales Atomiques simples [source ¹⁴]

Lorsque deux atomes se rapprochent pour former une molécule, leurs orbitales atomiques (OA) peuvent se recouvrir de plusieurs façons pour former diverses liaisons covalentes selon l'orientation des orbitales atomiques de départ. Deux OA de type s, s hybrides ou encore pz ou dz² (voir Figure 1 - 11) se recouvrant de manière axiale (selon l'axe z ici) vont former des liaisons dites σ . Si le recouvrement des OA de nombre quantique secondaire >1 (orbitales p, d...) est latéral (selon les axes x ou y ici), la liaison est de type π , Figure 1 - 12. Une liaison dite double est en fait constituée d'une liaison σ et d'une liaison π .

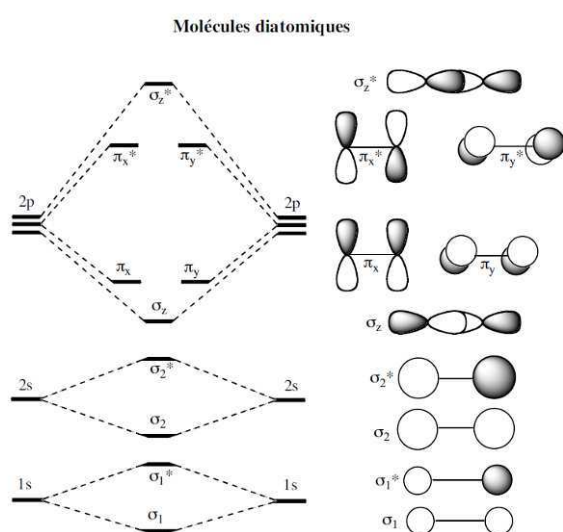


Figure 1 - 12 : Formes et énergies de molécules diatomiques avec différents types de liaisons (σ et π) ¹⁴

Le plus souvent, les matériaux organiques sont isolants. Ils peuvent être utilisés par exemple comme gaine pour les câbles électriques. Dans ces matériaux, les liaisons électroniques sont souvent simples de type σ : les électrons de valence des atomes sont liés deux par deux de façon stable et il leur est difficile de se déplacer.

Pour qu'un matériau organique devienne semiconducteur (et par extension conducteur), il faut qu'il présente des liaisons *conjuguées* c.-à-d. des alternances de liaisons π avec des liaisons σ . Dans ces

liaisons alternantes, les électrons π sont délocalisés le long de la chaîne carbonée et n'appartiennent plus à un unique atome mais plutôt à un groupe d'atomes¹⁵. Si les liaisons conjuguées d'un composé forment un cycle dans le partage des orbitales p des atomes de carbone, on parle alors de composé *aromatique*. L'exemple de base d'un tel composé aromatique est le benzène, Figure 1 - 13, où les électrons π sont entièrement délocalisés sur l'anneau.

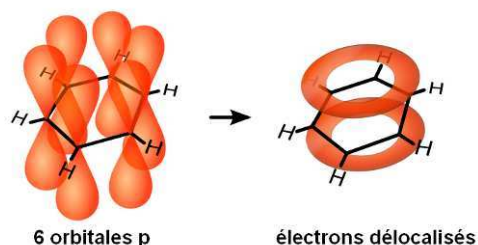


Figure 1 - 13 : Structure du benzène et délocalisation des électrons

Un semiconducteur organique possède comme son nom l'indique, des propriétés semiconductrices proches de celles des semiconducteurs inorganiques comme le silicium par exemple. Tout comme pour ces derniers, il sera possible de parler de transport de trous, d'électrons et de bande d'énergie interdite ou gap.

Comme illustré sur la gauche de la Figure 1 - 2, pour les petites molécules ou polymères, il est difficile de parler de bande de conduction ou de valence, car les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires ne sont pas nécessairement continus selon le nombre d'atomes mis en jeu. Pour les matériaux organiques, il est d'usage de parler de *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) et *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) pour faire le parallèle avec la bande de valence et la bande de conduction.

Tout comme pour les matériaux minéraux, il est possible de faire évoluer les propriétés électriques des matériaux organiques. En 1977, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont découvert que le poly(acétylène) pouvait devenir conducteur par un simple dopage redox¹⁶. Leur découverte s'est révélée fondamentale pour la recherche en électronique organique et leur vaudra le prix Nobel de Chimie en 2000. Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont semiconducteurs. Ils peuvent devenir conducteurs par dopage par réaction d'oxydation (dopage p), de réduction (dopage n) ou par des réactions acide-base¹⁵. Les recherches actuelles montrent même que la conductivité des polymères conjugués dopés peut devenir très importante, de l'ordre de 10^4 S/cm pour certains polymères, rejoignant ainsi les valeurs de conductivité de certains métaux, Figure 1 - 14

¹⁷.

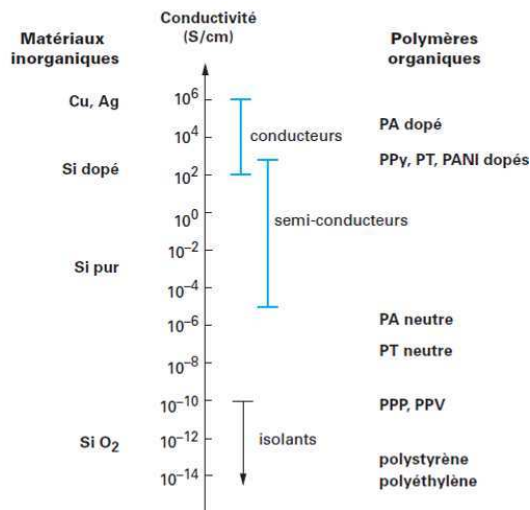


Figure 1 - 14 : Echelle de conductivité électrique des polymères conjugués¹⁷

B. Le fonctionnement des dispositifs organiques classiques

Les matériaux organiques possèdent des propriétés électriques proches des inorganiques. Cependant, au contraire des semiconducteurs minéraux, ils ont l'avantage de pouvoir être déposés à l'aide de différentes méthodes, qui seront décrites dans le chapitre 2. Ces méthodes de dépôts permettent également d'utiliser des substrats flexibles, transparents, légers : les possibilités d'applications des organiques comparés aux inorganiques sont de ce fait multiples et variées, notamment dans l'éclairage de luxe¹⁸. Dans cette thèse, nous avons voulu développer de nouveaux dispositifs optoélectroniques à base de matériaux organiques et de QDs inorganiques. Il existe 3 types de dispositifs optoélectroniques principaux dont les applications varient en fonction du fait que les photons sont émis ou absorbés par le dispositif :

- les Light Emitting Diodes (LEDs ou OLEDs lorsque qu'elles sont organiques)
- les cellules solaires ou photovoltaïques (ou OPV quand ils sont organiques)
- les photodétecteurs (PD ou OPD en organique)

Ces 3 composants reposent sur les mêmes principes de base, mais diffèrent par leurs applications. Ils sont basés sur un principe d'hétérojonction entre 2 matériaux à niveaux HOMO/LUMO différents. Leurs caractéristiques électriques J (densité de courant) en fonction de la tension appliquée V sont de la forme :

$$J = J_s \left(e^{eV/kT} - 1 \right) - J_{ph} \quad \text{Equation 1 - 2}$$

avec J_s la densité de courant à saturation et J_{ph} le photocourant généré par l'éclairement s'il y a lieu.

Si l'on considère leurs caractéristiques électriques J en fonction de V , on remarque que chaque quart de la figure $I(U)$, équivalent à $J(V)$, correspond à un dispositif particulier, Figure 1 - 15.

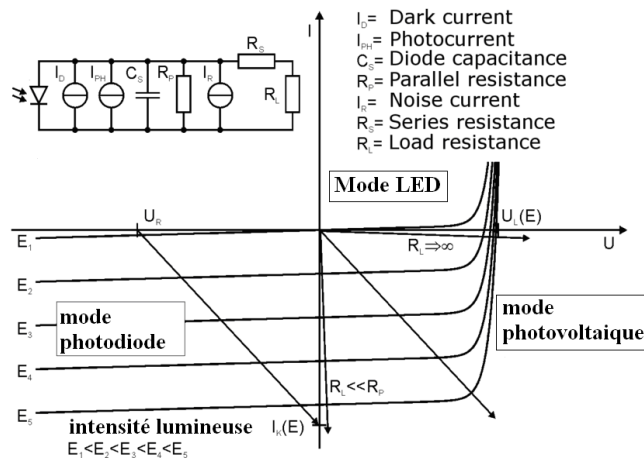


Figure 1 - 15 : Caractéristique J de V des dispositifs optoélectroniques (LEDs, cellule solaire et photodiodes). Chaque cadran correspond à un usage donné

Dans la configuration de la figure, si le produit JV est positif, le dispositif reçoit de l'énergie et fonctionne en mode récepteur. Si le produit est négatif alors le composant fournit de l'énergie et se comporte comme un générateur d'énergie. Dans les prochains paragraphes, nous expliquerons le fonctionnement de ces dispositifs très proches en termes de structure.

1. Les OLEDs

Pour comprendre le fonctionnement d'une OLED, revenons tout d'abord sur quelques principes simples.

Un matériau est dit *électroluminescent* lorsque traversé par un courant électrique, il émet de la lumière, et ce, de manière non thermique. La notion de *rendement quantique* c'est-à-dire le rapport nombre de photons émis sur nombre d'électrons injectés permet de rendre compte de l'efficacité de l'électroluminescence d'un matériau ou d'un composant.

Quelques dates marquent la découverte de l'électroluminescence organique. Étudiée dès les années 60 par Pope *et al.*¹⁹, l'électroluminescence organique a très vite suscité un fort intérêt dans la communauté scientifique. À l'époque, les chercheurs s'intéressaient surtout à l'électroluminescence de monocouches épaisses de monocristaux de composés aromatiques comme l'anthracène, le pyrène ou le tétracène. Les rendements quantiques obtenus dans le bleu étaient, de l'ordre de 5%, mais à des tensions très élevées (100V). En 1987, une équipe de Kodak a présenté les premiers dispositifs électroluminescents à base de petites molécules évaporées²⁰. Elle fonctionnait avec une faible tension (10 V) et a été développée en évaporant du tri(8-hydroxyquinoline) d'aluminium (ou Alq3) comme matériau *émetteur et transporteur d'électrons*, et une couche de N,N'-diphényl-N, N'-

bis (3-méthylphényl) 1,1'- biphényl-4,4'-diamine (ou TPD) comme matériau *transporteur de trous* ²⁰. Nous expliquerons par la suite les termes d'*émetteur*, et de *transporteur d'électrons et de trous*. Fin 1990, une nouvelle voie de recherche s'est ouverte lorsque Burroughes *et al.* ²¹ ont découvert que certains polymères organiques conjugués peuvent eux-aussi émettre de la lumière.

Les OLED monocouches

Le principe de base d'une OLED simple est le suivant. Un matériau émetteur (EM) est pris en sandwich entre deux électrodes de niveau de Fermi différents respectivement proches des niveaux HOMO et LUMO du matériau émetteur. On peut décomposer le processus en différentes étapes illustrées Figure 1 - 16 :

- L'anode injecte des trous vers le niveau HOMO d'EM, tandis que des électrons arrivent dans son niveau LUMO depuis la cathode
- Les porteurs de charges injectés diffusent et migrent vers l'électrode opposée sous l'action d'un champ électrique appliqué
- Electrons et trous se recombinent pour former des excitons liés au sein du matériau. Ces excitons se désexcitent de manière radiative en émettant de la lumière avec une longueur d'onde correspondante au gap du matériau émetteur
- La lumière est extraite du dispositif vers l'extérieur

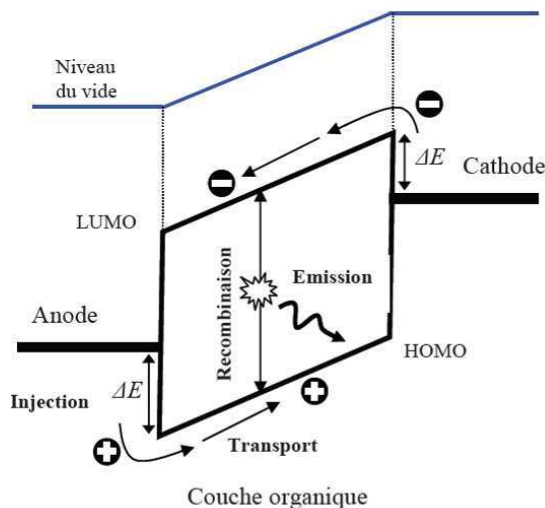


Figure 1 - 16 : Schémas de principe d'une OLED simple d'après ²²

Remarque : Les différents mécanismes physiques d'injection (par courant thermoïonique), de transport (par saut) ou de recombinaison sont expliquées en détail par Choukri²² ou encore Moliton

Les améliorations apportées par l'ingénierie de bandes

Les chercheurs travaillant sur les OLEDs se sont vite rendu compte que les performances en termes d'efficacité lumineuse et de luminance de la diode simple, monocouche, restent très limitées. Afin d'améliorer ces points critiques, ils ont insérés différentes couches autour de la couche émissive, chacune possédant sa propre fonction d'injection, de transport ou de blocage, Figure 1 - 17. Ces couches peuvent être classées en 4 grandes catégories selon différents critères :

- Les matériaux injecteurs de trous (Hole Injection Layer HIL)
- Les matériaux transporteurs de trous (Hole Transport Layer HTL)
- Les matériaux transporteurs d'électrons (Electron Transport Layer ETL)
- Les matériaux émetteurs (Emitting Layer EL)
- Les matériaux bloqueurs de trous ou d'électrons (Hole/Electron Blocking Layer HBL/EBL)

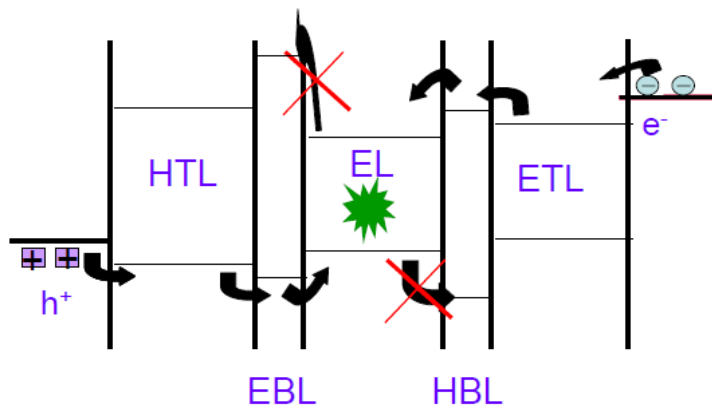


Figure 1 - 17 : Schéma de principe d'un empilement multicouche optimisé présentant HTL, EBL, EL, HBL et ETL

Les matériaux HIL permettent comme leur nom l'indique d'injecter des trous de l'anode souvent constituée d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) vers le HTL. Leur niveau HOMO doit être le plus proche possible du niveau d'extraction des électrons de l'anode c.-à-d. de son travail de sortie. Le travail de sortie d'un métal correspond à la différence d'énergie entre son niveau de Fermi et l'énergie du vide. En plus de cela, cette couche doit avoir une bonne conductivité électrique pour former un bon contact ohmique. Les matériaux HIL sont souvent dopés de façon à obtenir un contact ohmique ou quasi-ohmique entre l'électrode et le HIL, ce qui réduit la barrière de potentiel et permet de s'affranchir d'une limitation du courant dans la diode lors de l'injection. Si la couche d'HIL est suffisamment fine, l'injection peut même se faire par effet tunnel. Les matériaux HIL peuvent aussi permettre de planariser l'anode (comme le fait notamment le poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) ou PEDOT:PSS). Ils jouent aussi souvent un rôle de barrière aux impuretés qui peuvent diffuser de l'anode vers les matériaux émetteurs²³. Le spiro-TPD est un matériau HIL couramment utilisé par exemple.

Les matériaux HTL possèdent, quant à eux, une grande mobilité des trous ($\mu_p \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et un niveau HOMO proche du niveau de Fermi de l'anode. On peut citer le NPB, le TPD ou le PVK comme faisant partie de cette catégorie de HTL.

Les matériaux ETL sont destinés à améliorer le transport des électrons de la cathode vers l'émetteur. Ils ont une grande mobilité d'électrons et un niveau LUMO proche du niveau de Fermi de la cathode. L'AlQ₃ est le matériau le plus caractéristique de cette catégorie.

Dans le cas des OLEDs, les matériaux émetteurs sont ceux vers qui sont transportés les porteurs de charges (trous et électrons). La couleur émise par le dispositif est déterminée par leur gap. Ces matériaux peuvent être de type *fluorescent* ou *phosphorescent* selon la durée de la transition et la conservation (ou non) de la multiplicité M lors de la transition radiative ($M=2S+1$ avec S le spin de l'état). On parle aussi d'état *singulet* ou *triplet*. L'efficacité des dispositifs en dépend, pour partie, du type de recombinaisons en jeu dans le dispositif²³.

Enfin, il existe une dernière catégorie, les matériaux bloqueurs de trous ou d'électrons (Hole Blocking Layer HBL/Electron Blocking Layer EBL). Les HBL ont des niveaux HOMO très bas ce qui implique que les trous ont une barrière de potentiel très élevée à surmonter, alors que pour les EBL, ce sont des niveaux LUMO très élevés qui empêchent les électrons de passer. Ils ont aussi une mauvaise mobilité pour les porteurs qu'ils bloquent.

Ce classement révèle l'importance primordiale de la connaissance des niveaux HOMO/LUMO et des mobilités de porteurs des matériaux utilisés en électronique organique.

Les paramètres permettant de caractériser les OLEDs

Plusieurs paramètres permettent de caractériser les performances des dispositifs électroluminescents et plus particulièrement des OLEDs :

- Les courbes « densités de courant- tension » (J-V)
- La tension seuil pour laquelle le dispositif s'allume ($V_{\text{turn-on}}$)
- La luminance du dispositif qui quantifie la lumière perçue par l'œil sur une surface donnée, s'exprimant en candéla par mètre carré (Cd/m^2) et donnée par l'équation suivante :

$$L = K \int_{380}^{830} L_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad \text{Equation 1 - 3}$$

avec K le maximum d'efficacité lumineuse relative spectrale, L_e la luminance énergétique spectrale en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ et V une fonction de correction correspondant à la réponse de l'œil appelée efficacité lumineuse spectrale.

- L'efficacité lumineuse en Cd/A égale au ratio luminance sur densité de courant
- Le rendement quantique externe (ou EQE) en %. C'est le ratio du nombre de photons émis sur le nombre d'électrons injectés dans le dispositif.
- Les coordonnées chromatiques de la Commission Internationale de l'Eclairage, données dans le diagramme de chromaticité, Figure 1 - 18.

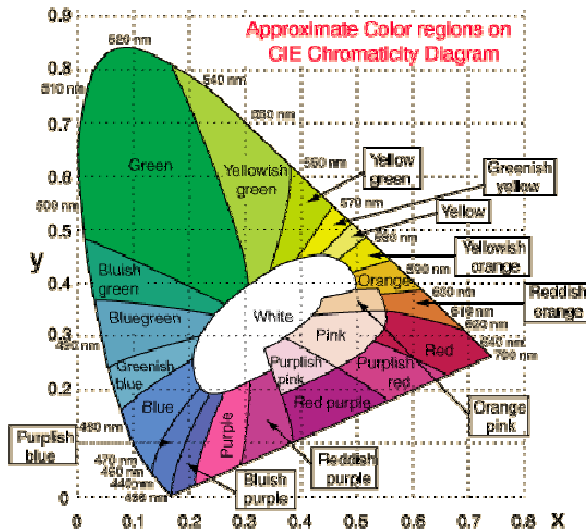


Figure 1 - 18 : Le diagramme de chromaticité selon la CIE

2. Les cellules solaires et photodétecteurs organiques

Nous avons décidé de regrouper cellules solaires et photodétecteurs organiques dans un même paragraphe car la physique de ces deux composants est proche, et souvent seule leur géométrie change selon l'application. Nous allons voir que majoritairement, ces deux composants sont en fait des hétérojonctions polarisées positivement ou négativement selon que l'on cherche à créer de l'énergie électrique (cas de la cellule solaire) ou à détecter la lumière de manière fréquentielle (cas du photodétecteur).

Les cellules solaires organiques (ou OPVs)

Bien que le principe des OPVs soit inversé par rapport à celui des OLEDs, il existe de nombreux points communs entre les deux dispositifs. Les réflexions faites sur les mécanismes dans les OLEDs peuvent en effet souvent être transposées.

La conversion photovoltaïque se fait de la façon suivante, illustrée Figure 1 - 19 :

- Un photon d'énergie supérieure à celle du gap du dispositif est absorbé et une paire électron-trou est créée (n° 1 sur la Figure 1 - 19)

- Les 2 types de porteurs sont dissociés grâce au champ électrique existant entre les 2 électrodes (n°2 sur la Figure 1 - 19).
- Electrons et trous vont ensuite diffuser sur une longueur appelée *longueur de diffusion*, jusqu'à arriver aux électrodes où ils sont collectés (n°3 sur la Figure 1 - 19).

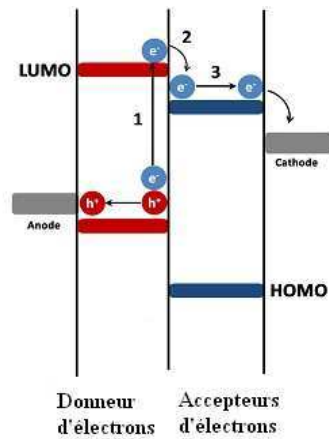


Figure 1 - 19 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

Contrairement aux cellules photovoltaïques inorganiques, la dissociation des excitons dans les OPVs est difficile car les paires électrons-trous y restent très localisées, avec un couplage fort et une énergie de liaison comprise entre 0,1 et 1,6eV. Pour assurer la dissociation, il faut créer une interface entre un matériau donneur d'électron et un matériau accepteur d'électron : un gradient de potentiel chimique permet alors de créer la force électromotrice qui va finalement dissocier les électrons des trous. La dissociation des excitons n'est possible qu'à la condition suivante, représentée Figure 1 - 20:

$$E_{ex} < I_{pD} - \chi_A \quad \text{Equation 1 - 4}$$

avec E_{ex} l'énergie de l'exciton dans le matériau donneur, I_{pD} le potentiel d'ionisation du matériau donneur et χ_A l'affinité électronique du matériau accepteur.

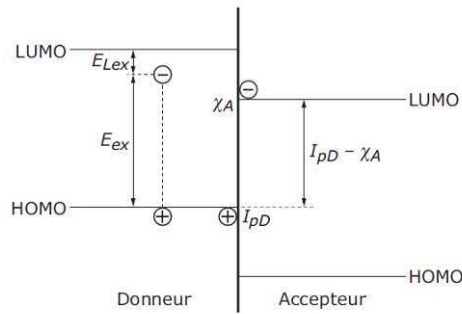


Figure 1 - 20 : Les conditions de dissociation des excitons $E_{ex} < I_{pD} - \chi_A$

Une fois de plus, l'ingénierie de bandes s'avère essentielle car il faut contrôler de façon efficace les niveaux énergétiques des matériaux utilisés dans les OPVs pour assurer leur bon fonctionnement.

Plusieurs caractéristiques d'une cellule solaire sont particulièrement importants : le courant de court circuit I_{cc} , la tension à circuit ouvert V_{co} et le facteur de forme FF du composant :

$$FF = \frac{P_m}{I_{cc} V_{co}} \quad \text{Equation 1 - 5}$$

avec $P_m = I_m V_m$ la puissance maximale extraite de la cellule.

La puissance extraite de la cellule est maximale lorsque FF tend vers 1²⁴. Par ailleurs, une autre caractéristique est importante pour les cellules solaires, c'est le *rendement quantique externe EQE* (External Quantum Efficiency) défini par le rapport du nombre d'électrons dans le circuit externe sur le nombre de photons incidents.

Le développement des cellules solaires organiques est particulièrement intense actuellement. Les résultats de quelques développements sont résumés dans divers articles de reviews^{25 26 27}. En général, les cellules les plus performantes en termes de rendement sont constituées d'un mélange de polymères donneur et accepteur entremêlés, ce qui optimise la surface de contact entre accepteur et donneur et donc augmente la probabilité de dissociation d'excitons (architecture c de la Figure 1 - 21).

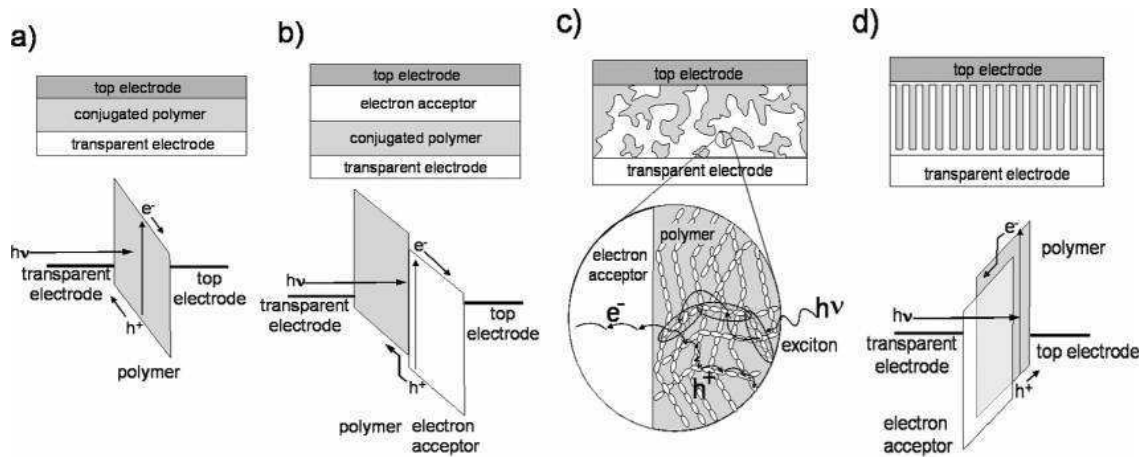


Figure 1 - 21 : Exemples de différentes architectures de cellules solaires organiques, l'architecture c est la plus étudiée ²⁷

Les photodétecteurs organiques

Comme nous venons de le voir, les cellules solaires organiques fonctionnent principalement sur le principe de la jonction type p-n. Pour les photodétecteurs (PDs) au contraire, il est possible de distinguer 2 différentes catégories de dispositif :

- Les photodiodes (une jonction p-n polarisée négativement)
- Les photoconducteurs (un seul semiconducteur entre 2 électrodes)

Le principe des photodiodes est rigoureusement le même que celui des cellules solaires, simplement ils sont polarisés négativement et, ce que l'on recherche, ce n'est plus la création d'énergie électrique, c'est simplement la création d'un photocourant J_{ph} sous illumination, qui permet de détecter un éclairement du dispositif (voir Figure 1 - 15). En 1994, l'équipe de Heeger *et al.* a réalisé pour la première fois un photodétecteur à base de polymères conjugués ²⁸. Ce composant était sensible de l'ultraviolet au visible et répondait avec une responsivité de 0.3 A/W (terme expliqué ci-après).

Le principe des photoconducteurs est quant à lui différent, car le phénomène physique de base dans le dispositif n'est plus la dissociation de l'exciton dans une hétérojonction mais la photoconduction dans les semiconducteurs. Une cellule photoconductrice exploite l'augmentation de la conductivité électrique d'un semiconducteur donné, résultant de la création de porteurs sous éclairement. Lorsqu'un photoconducteur est éclairé, de l'énergie est fournie à un électron de l'HOMO qui réussit à passer le gap et arrive sur un niveau LUMO. La variation du nombre de porteurs $\Delta n = \Delta p$, entraîne une augmentation de la conductivité électrique du matériau. En mesurant la conductivité ou la

résistance électrique du dispositif en fonction du nombre de photons incidents, on obtient donc la courbe de réponse d'un photodétecteur.

Plusieurs paramètres caractérisent un photodétecteur :

- Le gain g : $g = \frac{\tau}{\tau_{tr}}$ avec τ la durée de vie d'un électron dans le dispositif et τ_{tr} son temps de transit.
- Le courant dans le noir ou courant d'obscurité en A : il doit être le plus faible possible, signe d'un faible bruit
- L'efficacité quantique η en % : le rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents
- La responsivité R en A/W: le ratio photocourant sur puissance optique $R = \frac{I}{P} = \eta q g \frac{\lambda}{hc}$ avec η l'efficacité quantique, q la charge d'un électron, g le gain du photodétecteur, λ la longueur d'onde incidente, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière
- La détectivité D^* en Jones : $D^* = R \frac{\sqrt{A_0 \Delta f}}{I_n}$ avec R la responsivité, A_0 la surface active du PD, Δf sa bande passante et I_n le courant d'obscurité du dispositif. D^* peut être estimée sous certaines conditions par $D^* = \frac{R}{(2qJ_d)^{1/2}}$ Equation 1 - 6 ²⁹

En résumé, dans ce deuxième paragraphe, nous avons vu comment, à partir de matériaux semiconducteurs organiques, il est possible de développer différents dispositifs optroniques. Les OLEDs, les cellules solaires et les photodétecteurs organiques en sont des exemples. La physique de ces dispositifs a été brièvement détaillée, révélant l'importance de l'ingénierie de bandes pour ces dispositifs. Pour arriver à maîtriser et optimiser les performances de ces composants, la connaissance des niveaux HOMO/LUMO des matériaux utilisés est impérative. Nous allons voir maintenant dans le dernier paragraphe de ce chapitre en quoi l'utilisation de nanocristaux inorganiques dans ces dispositifs peut apporter de réelles améliorations termes de performances.

III. Les dispositifs hybrides à base de QDs étudiés dans cette thèse

Dans les deux premiers paragraphes de ce chapitre, nous avons introduit les différentes bases physiques nécessaires à la compréhension de cette thèse. Nous allons maintenant entrer au cœur même du sujet, à savoir l'étude des principes physiques des dispositifs QDLEDs et PDs à base de nanocristaux colloïdaux. Ces états de l'art vont nous permettre de faire le point sur l'avancement des recherches mondiales et de déterminer les architectures de dispositifs et les techniques prometteuses. Ce travail de bibliographie nous aidera ensuite à expliquer et justifier les choix d'orientation de cette thèse en termes de types de QDs et de design des dispositifs choisis.

A. Les QDLEDs

Les nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs inorganiques possèdent, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, de nombreux avantages notamment optiques. Combinés aux dispositifs organiques, ils deviennent encore plus intéressants car les dispositifs hybrides obtenus peuvent en théorie combiner les points forts de chaque type de matériau. Ceci est tout particulièrement vrai pour les Quantum Dots Light Emitting Diodes (QDLEDs) qui sont actuellement très étudiées dans divers laboratoires mondiaux. Le principe des QDLEDs est assez simple : remplacer les matériaux émissifs standards dans les OLEDs par des QDs qui donnent au dispositif un spectre lumineux très étroit et apportent une saturation incomparable dans les displays. Le fait d'utiliser des QDs, et non plus des matériaux organiques standards, apporte de nombreux avantages :

- Tout d'abord, il n'est plus nécessaire de développer de nouveaux matériaux émissifs pour pouvoir changer de couleur émise, il suffit de sélectionner le diamètre de QDs approprié pendant leur synthèse. C'est un gain de temps et d'argent considérable d'un point de vue de la mise au point des molécules en chimie et du process des dispositifs.
- Par ailleurs, les QDs utilisés sont minéraux, ce qui les rend plus robustes et stables thermiquement face aux problèmes de dissipation thermique dans les dispositifs.
- Enfin, dans les displays OLEDs classiques, des problèmes d'hétérogénéité et de dégradation des couleurs sont souvent observés, essentiellement imputables aux différences de durée de vie des pixels bleu, vert ou rouge. Dans un display QDLED, ce problème disparaîtrait puisque le même matériau est utilisé pour les différentes couleurs.

1. État de l'art des différentes architectures de QDLEDs

Depuis l'article pionnier de Colvin en 1994 ³⁰, les performances des QDLEDs se sont nettement améliorées, grâce à une architecture de dispositifs plus efficace, à des techniques de fabrications plus appropriées, à des améliorations dans la synthèse des QDs et à l'intégration de nouveaux QDs et matériaux transporteurs. Nous allons maintenant étudier cette évolution.

L'évolution des QDLEDs à base de QDs colloïdaux

L'article pionnier - Le premier dispositif hybride QDLED a été développé par Colvin *et al.* en 1994 ³⁰. L'hétéro-structure ITO/PPV/QDs de CdSe/Mg y était présentée (PPV : poly[p-phénylène vinylène]). Dans cette étude, les QDs jouent le rôle de HTL et sont déposés par spin coating. Les auteurs ont remarqué que la couleur du dispositif varie en fonction de la tension appliquée : à basse tension, l'émission provient surtout des QDs alors qu'à plus haute tension, c'est celle du PPV qui prend le dessus. L'EQE de ce dispositif pionnier est faible, inférieure à 0.01%. Par ailleurs, côté chimie, les travaux de Murray *et al.* ⁶ ont bien entendu permis d'augmenter fortement les performances des QDLEDs en améliorant la dispersité en taille des QDs lors de leur synthèse.

La mise au point de méthodes de dépôt monocouche - Très rapidement après 1994, les chercheurs ont travaillé sur l'optimisation du dépôt des QDs sous forme de solution colloïdale. Comment obtenir un dépôt homogène et compact sans abîmer les couches prédéposées de polymères ou de petites molécules, tout en optimisant les performances des dispositifs développés et en gardant en tête la problématique de coûts? Plusieurs solutions ont été apportées, elles seront développées dans le chapitre 2. Pour les citer brièvement, le spin coating ³¹, le jet d'encre ³², la séparation de phase ³³, le stamping ³⁴ ou encore l'utilisation de QDs chargés ³⁵ sont les techniques de dépôt les plus répandues. Les chercheurs se sont aussi vite rendus compte que l'épaisseur déposée de QDs a une énorme importance au niveau du transport de charges et de la colorimétrie des QDLEDs, il en ont conclu qu'elle doit être le plus souvent de type monocouche ³⁶.

Les displays et les premières applications industrielles - A partir de 2009, plusieurs études remarquables ont été publiées, notamment celles de Samsung ^{37 38} (Figure 1 - 22). Les équipes de recherche de cette entreprise coréenne ont, en effet, réussi à développer des écrans 4 pouces de résolution 320x24 pixels commandés par une matrice active. Ces écrans ont été fabriqués en voie liquide. Ces 2 prototypes démontrent le potentiel industriel des QDLEDs et l'intérêt que portent les grands groupes mondiaux pour cette technologie.

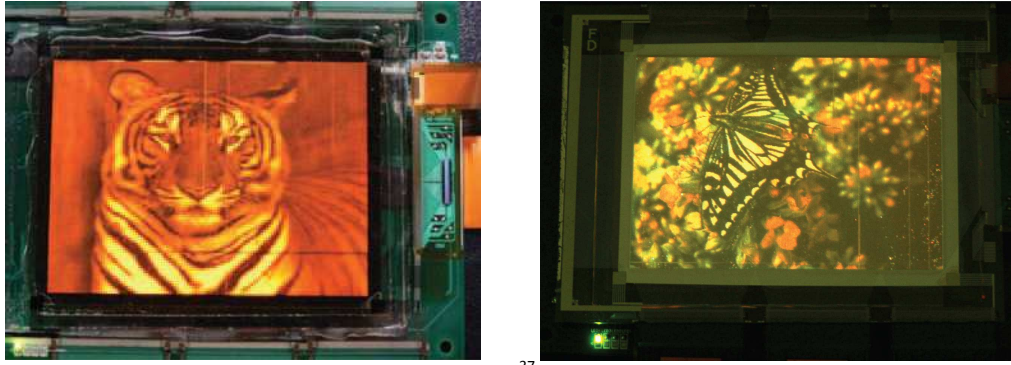


Figure 1 - 22 : Le display présenté dans la référence ³⁷ et celui réalisé par impression transfert présenté dans la référence ³⁸

Par ailleurs, de nombreuses start-ups se sont montées autour des QDs, aussi bien sur la synthèse (Ocean Nanotech, Evident technologies, Nanoco ou encore Attonuclei en France) que sur leurs applications (QD-Vision). La société QD-Vision a d'ailleurs mis sur le marché le premier produit à base de QDs. Il s'agit d'une lampe appelée Quantum Light™. Ce produit est en fait une lampe à LED ordinaire recouverte d'un film de QDs qui agit comme un luminophore par *down conversion*. En regardant les spectres de la Quantum Light™, on voit apparaître un pic correspondant aux QDs dans le rouge, ce qui réchauffe la couleur et donne une sensation de confort à l'utilisateur, Figure 1 - 23. QD-Vision donne sur son site une estimation de l'évolution des EQE pour les OLEDs et QDLEDs, montrant que les QDLEDs sont sur le point de concurrencer les OLEDs phosphorescentes avec des EQE de l'ordre de 10 à 20%, Figure 1 - 24 ³⁹.

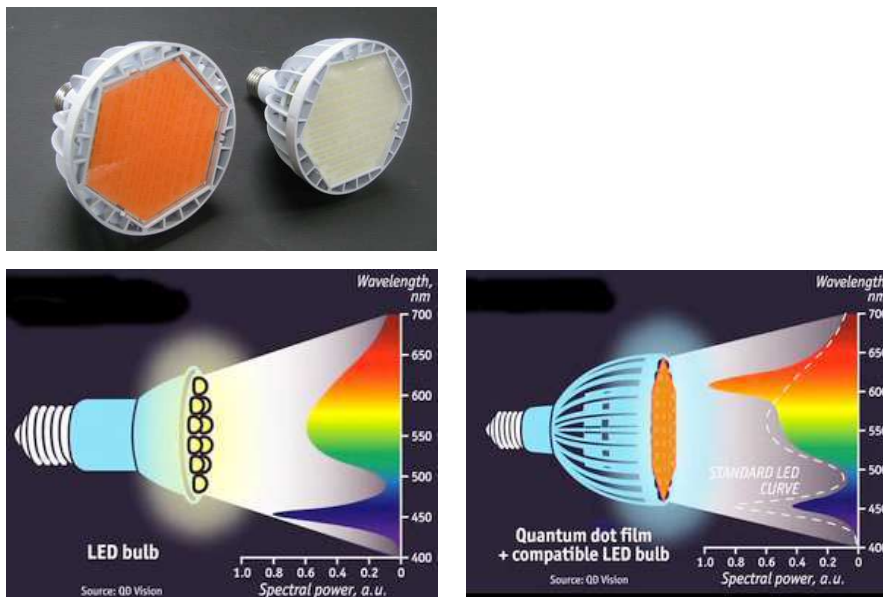


Figure 1 - 23 : Les produits vendus par QD-Vision, en haut la Quantum Light™, en bas à gauche le spectre de la LED pure, en bas à droite celui de la Quantum Light™ [source ⁴⁰]

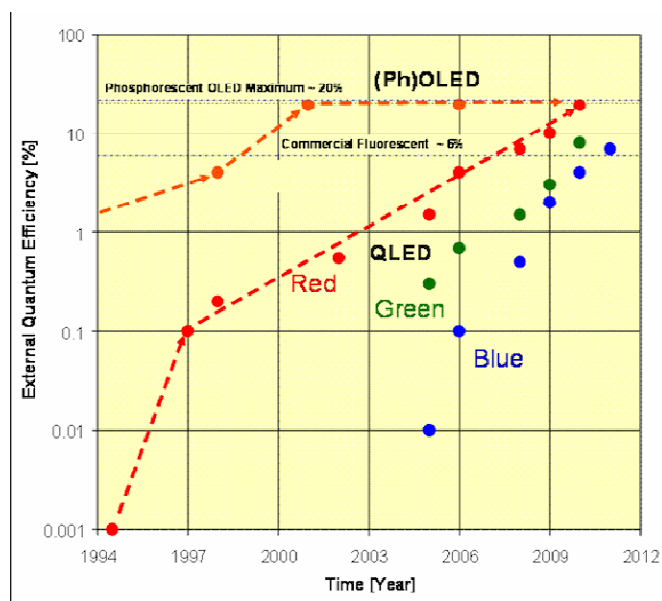


Figure 1 - 24 : Evolution des EQE des QDLEDs en fonction des couleurs d'émission et des années ³⁹

Les travaux sur l'architecture des QDLEDs

Pour obtenir une bonne QDLED, il faut favoriser chacune des étapes d'injection, de transport et de recombinaison des porteurs. Pour cela, les chercheurs ont testé différentes architectures de QDLEDs en essayant de travailler sur l'ingénierie de bandes des composants.

Le Tableau 1 - 3 suivant reprend et synthétise les principaux efforts entrepris depuis 1994 pour augmenter les performances des QDLEDs.

λ (nm)	L_{\max} (Cd/m ²)	EQE _{max} (%)	PE (lm/W)	Structure	Dépôt des QDs	Ref et année
610	/	<0.01	/	ITO/PPV/CdSe/Mg	SC	³⁰ 1994
530- 650	/	0.0005	/	ITO/(PVK+CdSe)/Al	mélange	⁴¹ 1995
600	/	0.1	/	ITO/PPV(multicouche)/CdSe/Al	SC	³¹ 1998
650	/	0.002	/	ITO/PEI/((PVK/CdSe)*20)/Al	dipping	⁴² 1999

λ (nm)	L_{\max} (Cd/m ²)	EQE_{\max} (%)	PE (lm/W)	Structure	QDs	Ref et année
540 - 635	/	1.1	/	ITO/TPD/CdSe/TAZ/AlQ ₃ /Mg:Ag/Ag	SC	⁴³ 2003
620	/	/	/	ITO/PEDOT-PSS/PVK/CdS:Mn/ZnS	SC	⁴⁴ 2003
610	500	0.2		ITO/PVK/CdSe/butyl-PBD/Al	SC	⁴⁵ 2004
615	7000	2	1.0	ITO/TPD/CdSe/AlQ ₃ /Mg:Ag/Ag	PS	³³ 2005
520	/	0.5	/	ITO/CBP/QDs/TAZ/AlQ ₃ /Mg:Ag/Ag	CP	⁴⁶ 2006
Rouge Vert Bleu Blanc	/ / / 830	1.6 0.65 0.35 /	/ / / /	ITO/pedot/TPD/QDs/TAZ/AlQ ₃ /Mg:Ag/Ag	SC	⁴⁷ 2007
460	1600	0.06	0.5	ITO/pedot/polyTPD/CdS-ZnS/Al	SC	⁴⁸ 2007
Vert Jaune Orange Rouge	3700 4470 3200 9064	1.06 1.3 1.46 2.68	/ / / /	ITO/pedot/polyTPD/QDs/AlQ ₃ /Ca/Al	SC	³⁶ 2007
485	/	0.35	/	ITO/pedot/CBP/QDs/BCP/Ca/Al	SC	⁴⁹ 2007
576 à 618	489 à 10V	/	/	p-Si/SiO ₂ /CdSe/ZnO:SnO ₂ /Ag	CP	⁵⁰ 2009
610	381 à 15.9V	0.19 à 14,2V	/	ITO/polyTPD/CdSe/TPBi/LiF/Al	inkjet	³² 2009
				ITO/ZTO/QDs/ZTO/ITO		⁵¹ 2009
Vert	16000	1.4	/	ITO/pedot/polyTPD/CdSe/TPBi/LiF/Al	SC	⁵² 2009
600	12380	/	2.41	ITO/pedot/TFB/CdSe/TiO ₂ /Al		³⁷ 2009

λ (nm)	L_{\max} (Cd/m ²)	EQE_{\max} (%)	PE (lm/W)	Structure	QDs	Ref et année
Bleu	15	0.4	/	ITO/spiroTPD/QDs/TPBi ou AlQ ₃ /Mg	CP	⁵³ 2009
Cyan	3	0.2	/			
Vert	28	2.6	/			
Orange	13	2.7	/			
Rouge	7	1.0	/			
Vert ou rouge	1000	0.3 à 100Cd/m ²	/	ITO/QDs/TPBi/LiF/Al	LbL	³⁵ 2010
Bleu	4200	/	0.17	ITO/pedot/polyTPD/CdSe/Np ZnO/Al	SC	⁵⁴ 2011
Vert	68000	/	8.2			
Orange	31000	/	3.8			

Tableau 1 - 3 : Etat de l'art bibliographique des performances des QDLEDs visibles

SC : Spin Coating / CP : Contact Printing / LbL: Layer by Layer Assembly / PS : Phase Separation

Ce tableau montre qu'en optimisant l'ingénierie de bandes des QDLEDs et le dépôt des QDs, il est possible d'obtenir des luminances et efficacités importantes ^{36 52 54}. Les luminances reportées en 2011 sont exceptionnelles, par exemple 68000 Cd/m² pour du vert ⁵⁴. Les recherches ont porté sur des architectures à 1, 2, 3 voir 4 couches différentes, ou bien sur l'incorporation de QDs de meilleure qualité ⁴⁷.

Les QDLEDs émettant dans le proche infrarouge

En choisissant de manière appropriée le matériau semiconducteur à la base des QDs, il est possible de pousser l'émission des QDLEDs vers le proche infrarouge (NIR) ce qui est intéressant pour développer de nouvelles sources de lumière pour la photonique CMOS. En effet, nous sommes toujours à la recherche d'une source de lumière intégrée à 1.55μm fonctionnant à température ambiante. Plusieurs technologies organiques sont accessibles pour émettre dans le proche-infrarouge :

- les petites molécules et polymères organiques émettant dans l'infrarouge (par exemple des phthalocyanines avec des EQE de l'ordre de 0.006% à 1095nm ⁵⁵)
- le dopage par ions lanthanide avec des EQE maximales de 0.04% à 977nm ^{56 57 58}
- les NIR- QDLEDs

Les dispositifs réalisés à partir des deux premières méthodes présentent des raies d'émission étroites mais de faibles efficacités. Par ailleurs, l'accès à la gamme d'émission 900-1600nm reste difficile avec ces méthodes. Pour les NIR-QDLEDs, les premiers résultats sont plus encourageants. Le Tableau 1 - 4 suivant reprend les quelques références trouvées de NIR-QDLEDs.

λ (nm)	L_{\max} (Cd/m ²)	EQE_{\max} (%) ou	PE (lm/W)	Structure	Dépôt des QDs	Ref et année
1300- 1400	/	0.5%	/	ITO/pedot/(mélange de InAs/ZnSe et MEHPPV ou F6BT)/Ca:Al	SC	⁵⁹ 2002
1330 à 1560	/	0.001	/	ITO/TPD ou α NPB/PbSe/AlQ ₃ /BCP/Mg : Ag/Ag	PS	⁶⁰ 2003
1000- 1600	/	/	1.2% d'IQE	ITO/ (mélange de PbS et de MEHPPV ou CNPPV)/Mg/Ag	SC	⁶¹ 2003

Tableau 1 - 4 : Etat de l'art bibliographique des performances des QDLEDs infrarouge dans la littérature

Ce bref état de l'art montre que les QDs de PbSe, PbS et InAs peuvent être prometteurs pour l'émission dans la gamme NIR. Néanmoins, dans ces 3 publications, les rendements quantiques mesurés restent très faibles.

B. Les photodétecteurs NIR à base de QDs

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe principalement deux structures de photodétecteurs, les photodiodes et les photoconducteurs. L'idée de base en incorporant des QDs dans les PDs, est d'arriver à détecter la longueur d'onde correspondante au pic excitonique d'absorption des QDs. L'absorption de lumière se fait au niveau de ces QDs et ensuite :

- Pour une photodiode, le choix judicieux des matériaux donneurs et accepteurs permet de dissocier les porteurs créés et donc de photodétecter. La Figure 1 - 25 illustre le fonctionnement d'une telle photodiode en fonction de la polarisation appliquée.
- Pour un photoconducteur, les QDs jouent le rôle du semiconducteur auquel on accole deux électrodes.

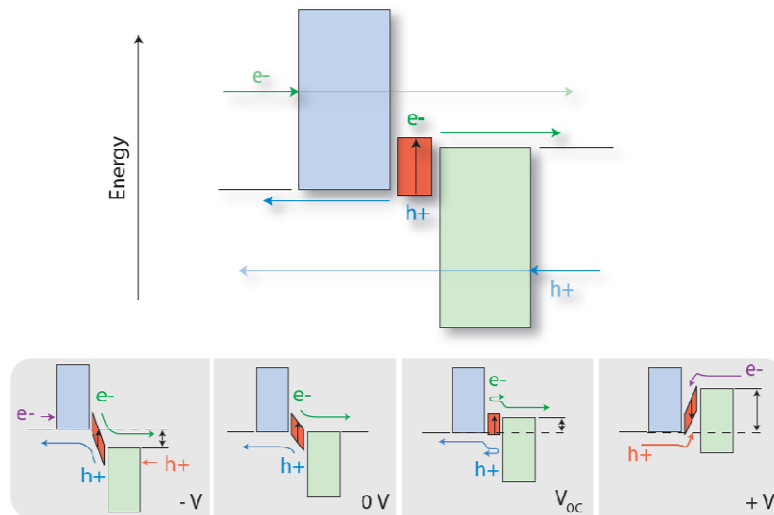


Figure 1 - 25 : Principe des photodiodes à base de QDs (ici des QDs de CdSe) ⁶²

1. Etat de l'art des différentes architectures de photodétecteurs NIR à base de QDs

Plusieurs études sur les PDs NIR à base de QDs ont été présentées. Les Figure 1 - 26 et Figure 1 - 27 illustrent les principales architectures utilisées dans la littérature. Un exemple d'architecture de photoconducteur développé par l'équipe de Sargent à Toronto est présenté Figure 1 - 26 à gauche. Des nanocristaux de PbS sont déposés entre deux électrodes d'or. Grâce à un échange de ligands à la surface des QDs (voir chapitre 5), une détectivité de 10^{13} Jones a été atteinte à $1.3\mu\text{m}$. L'équipe de So en Floride travaille quant à elle sur l'amélioration des empilements en y insérant par exemple des couches de blocage de trous et d'électrons, Figure 1 - 26 à droite. Ils ont obtenus des détectivités de 10^{12} Jones.

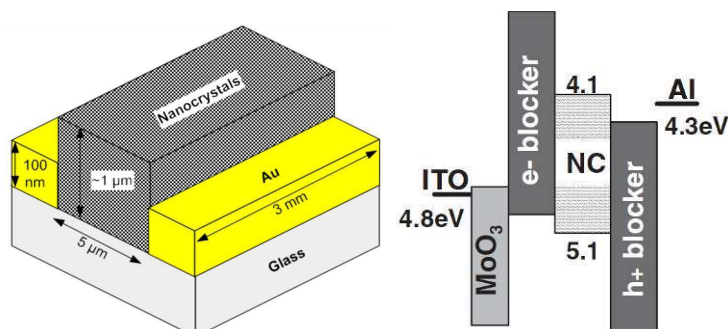


Figure 1 - 26 : Exemple d'architecture de photoconducteur ⁶⁵ et de photodiode ²⁹

En 2009, Une équipe de recherche liée à la multinationale Siemens a publié une étude sur les photodétecteurs proche infrarouge à base de QDs et d'un mélange de polymères. Ils ont par ailleurs intégré leur dispositif sur une matrice active, réussissant ainsi à produire des images d'un papillon, Figure 1 - 27.

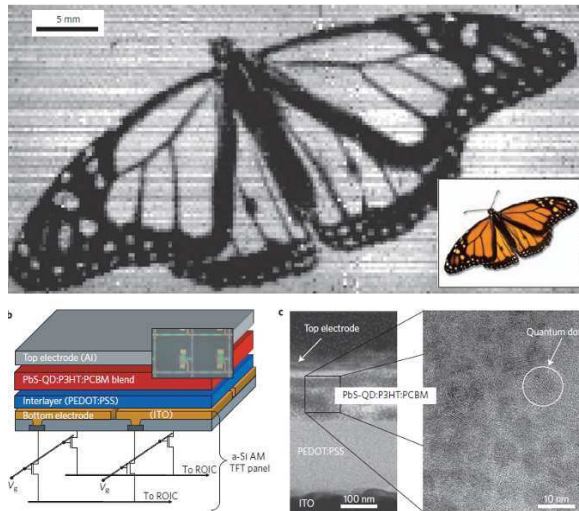


Figure 1 - 27 : L'architecture développée par Siemens⁶⁸ avec l'image d'un papillon enregistrée par le photodétecteur matricié

Le fait qu'une grande société industrielle comme Siemens se soit lancée dans des recherches sur les photodétecteurs matriciés à base de QDs montre, s'il en était encore besoin, que cette technologie possède un grand potentiel industriel. Plusieurs startups se sont d'ailleurs créées autour des photodétecteurs organiques (avec ou sans QDs), notamment nikkoIA⁶⁹ sur le bassin grenoblois.

Le Tableau 1 - 5 suivant reprend les caractéristiques essentielles de ces composants. Ce tableau montre qu'il est possible d'atteindre des valeurs importantes de détectivité, de l'ordre de 10^{13} Jones pour des gammes de longueurs d'onde allant jusqu'à 1700 nm. Ces performances remarquables s'expliquent souvent par des valeurs très hautes du gain et par un faible courant d'obscurité.

Gamme de longueurs d'onde détectée	Responsivité ou IQE	Défectivité (Jones)	Structure	Type	QDs	Ref et année
975-1300 nm	10^{-5} charges/photon à 5V	/	ITO/mélange MEH-PPV+QDs/Mg/Au	PhD	PbS	⁶³ 2004
Jusqu'à 1355 nm	$3,1 \cdot 10^{-3}$	/	ITO/PPV/ mélange MEH-PPV+QDs/Mg	PhD	PbS	⁶⁴ 2005
Jusqu'à 1500 nm	10^3	$1,8 \cdot 10^{13}$	Au/QDs/Au	PhC	PbS	⁶⁵ 2006 Figure 1 - 26
Jusqu'à 900 nm	113 A/W à 400 nm	$5 \cdot 10^{12}$	Au/QDs/Au	PhC	PbS	⁶⁶ 2007
Jusqu'à 1600 nm	/	$1,5 \cdot 10^{12}$ à 1200 nm	ITO/QDs/Al	PhD	PbS	⁶⁷ 2008
Jusqu'à 1700 nm	0.16 A/W	$2,3 \cdot 10^9$	ITO/pedot/mélange P3HT :PCBM :QDs/Al	PhD	PbS	⁶⁸ 2009 Figure 1 - 27
Jusqu'à 1300 nm	/	10^{12}	ITO/MoO ₃ /TFB ou polyTPD/QDs/ZnO ou C ₆₀ /Al	PhD	PbSe	²⁹ 2011 Figure 1 - 26

Tableau 1 - 5 : Etat de l'art des caractéristiques des photodétecteurs NIR à base de QDs présentées dans la littérature

PhC : Photoconducteur

PhD : Photodiode

Afin de comparer ces résultats avec l'état de l'art des photodétecteurs proche infrarouge réalisés par d'autres technologies, nous présentons Figure 1 - 28 un récapitulatif des détectivités des différents composants en fonction des longueurs d'onde détectées. Ce graphique montre que la gamme du moyen infrarouge n'est pas atteinte par la technologie à base de QDs. Cependant, les détectivités présentées dans la littérature sont élevées.

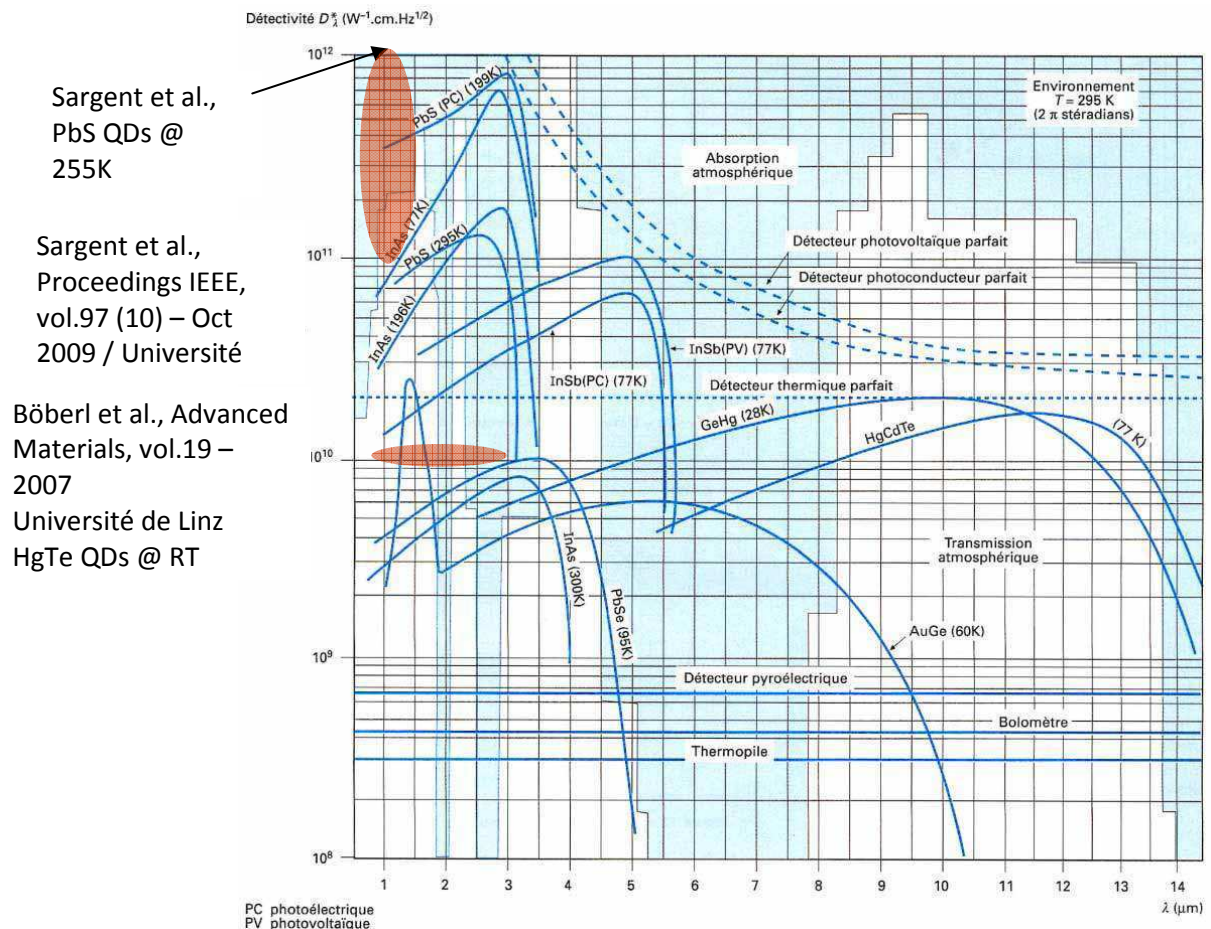


Figure 1 - 28 : Etat de l'art des photodétecteurs infrarouge. Détectivité de divers dispositifs en fonction de la longueur d'onde détectée

En résumé, l'état de l'art réalisé dans cette partie montre que le fonctionnement des QDLEDs et PDs à base de QDs est très proche des dispositifs organiques standards. L'ingénierie de bandes reste en effet une étape primordiale pour l'amélioration de leurs performances. Les performances des QDLEDs commencent à concurrencer celles des OLEDs standards, même s'il reste des axes de recherches clés comme l'homogénéité des couches déposées et la diminution du coût associé à la préparation des QDs.

Par ailleurs, de nombreuses équipes académiques travaillent sur les QDLEDs, et également quelques unes sur les photodétecteurs à base de QDs. Il existe donc un fort attrait pour ces technologies hybrides, ce qui vient conforter tout l'intérêt de cette thèse.

Conclusions générales du chapitre 1 et orientations de cette thèse

Dans ce chapitre introductif et essentiellement bibliographique, différentes bases ont été posées pour aider à la compréhension des prochains chapitres. Nous avons présenté les principales caractéristiques des nanocristaux colloïdaux, ainsi que celles de l'électronique organique et de ces principaux dispositifs comme les OLEDs, les cellules solaires ou les photodétecteurs. Enfin, nous avons étudié la littérature afin de mieux comprendre comment l'association des QDs avec l'électronique organique peut permettre de développer des dispositifs plus performants.

Maintenant que nous avons présenté le principe de fonctionnement des différents dispositifs hybrides à base de QDs et présenté le contexte mondial de ces recherches, voyons quels sont les enjeux et objectifs de cette thèse.

Tout d'abord, cette thèse s'est faite dans le cadre d'un projet CARNOT, le projet QUASIMIR, en collaboration avec le Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride (le LEMOH) de l'INAC au CEA Grenoble. L'idée au départ du projet était assez simple : utiliser les compétences de notre laboratoire, le Laboratoire des Composants pour la Visualisation (le LCV), en dispositifs organiques en y incorporant des nanocristaux synthétisés par le LEMOH. Le choix des nanocristaux utilisés s'est donc fait en fonction de ceux que le LEMOH pouvait synthétiser ou étudier :

- Pour les sources visibles, nous avons choisi de travailler avec des nanocristaux de CdSe avec une coquille CdS/ZnS émettant à 620nm. Ces nanocristaux sont en effet très étudiés, très stables et les échantillons que nous avons à disposition au LEMOH étaient très monodisperses en taille.
- Pour les sources et photodétecteurs proche infrarouge, il a fallu déterminer les nanocristaux les plus prometteurs puis mettre au point un protocole de synthèse. Pour diverses raisons que nous verrons dans le dernier chapitre de cette thèse consacré à ces travaux originaux, ceux de PbS et PbS/CdS se sont avérés être les plus intéressants. Cécile Philippot s'est chargée de travailler sur l'élaboration de ces nouveaux nanocristaux dans le cadre d'un contrat de post-doc de 15 mois.

Les objectifs de cette thèse sont donc multiples. Tout d'abord, il s'agit d'incorporer des QDs dans nos dispositifs OLEDs afin d'émettre dans le visible et dans le proche infrarouge. Pour cela, nous verrons pourquoi dans le chapitre suivant, il a fallu apprendre à maîtriser les techniques de dépôt en voie liquide de divers polymères. Enfin, nous avons choisi de développer des photodétecteurs hybrides à base de QDs pour la détection proche infrarouge. Les prochains chapitres vont permettre de développer et expliquer les études réalisées pour atteindre ces (divers) objectifs.

Références du chapitre I

- (1) Reiss, P. *Les techniques de l'ingénieur* **2004**, 10, 1-15.
- (2) Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. *Chemical reviews* **2010**, 110, 389-458.
- (3) Bera, D.; Qian, L.; Tseng, T.-kuan; Holloway, P. H. *Materials* **2010**, 3, 2260-2345.
- (4) Alivisatos, A. P.; Series, N.; Feb, N. *Quantum* **2007**, 271, 933-937.
- (5) Brus, L. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 2555-2560.
- (6) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Journal of American Chemical Society* **1993**, 115, 8706-8715.
- (7) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-sayed, M. A. *Chemical reviews* **2005**, 105, 1025-1102.
- (8) LaMer, V. K.; Dinegar, H. *Journal of American Chemical Society* **1950**, 72, 4847-4854.
- (9) J.Th.G., O. *Advances in Colloid and Interface Science* **1982**, 15, 251-277.
- (10) Tadao, S. *Advances in Colloid and Interface Science* **1987**, 28, 65-108.
- (11) Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 5343-5344.
- (12) Présentation de D. Peyrade du LTM/CNRS grenoble aux midi minatec du 02/05/2012
http://extranet.insight-outside.fr/upload/compte179/Base/inscriptions_programme/document/11603-2012-MIDIMINATEC-PEYRADE.pdf.
- (13) <http://textbook.s-anand.net/ncert/class-11/chemistry/4-chemical-bonding-and-molecular-structure>.
- (14) http://catalogue.polytechnique.fr/Files/EXT_1485_8.pdf.
- (15) Attias, J. *techniques de l'ingénieur*. 2002, pp. 1-20.
- (16) Shirakawa, B. H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of Chemical Society, Chem. Comm.* **1977**, 578-580.
- (17) Attias, A.-J. *Les techniques de l'ingénieur E1 862*, 0-20.
- (18) site d'Osram oled: http://www.osram.com/osram_com/trends-and-knowledge/oled--home/index.jsp?mkturl=oled.
- (19) Magnante, P.; Pope, M.; Kallmann, H. P. *J. Chem. Phys.* **38**, 2043-2042.
- (20) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, 51, 913 - 915.

- (21) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- (22) Thèse de Choukri, H. soutenue en **2008**.
- (23) Moliton, A. *Optoelectronics of Molecules and polymers*; 2005.
- (24) Destruel, P.; Seguy, I. *techniques de l'ingénieur* **2004**.
- (25) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 3693-3723.
- (26) Riede, M.; Mueller, T.; Tress, W.; Schueppel, R.; Leo, K. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424001.
- (27) Coakley, K. M.; Mcgehee, M. D. *Chem. Mater* **2004**, *16*, 4533-4542.
- (28) Yu, G.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J. **1994**, *64*, 3422-3424.
- (29) Sarasqueta, G.; Choudhury, K. R.; Subbiah, J.; So, F. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 167-171.
- (30) Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* **1994**, *370*, 355-357.
- (31) Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G. *Journal of Applied Physics* **1998**, *83*, 7965-7974.
- (32) Haverinen, H. M.; Myllyla, R. A.; Jabbour, G. E. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*.
- (33) Coe-Sullivan, S.; Steckel, J. S.; Woo, W. K.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1117-1124.
- (34) Kim, L.; Anikeeva, P. O.; Coe-Sullivan, S. A.; Steckel, J. S.; Bawendi, M. G.; Bulović, V.; Bulović, V. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4513-4517.
- (35) Bae, W. K.; Kwak, J.; Lim, J.; Lee, D.; Nam, M. K.; Char, K.; Lee, C.; Lee, S. *Nano letters* **2010**, 2368-2373.
- (36) Sun, Q.; Wang, Y. A.; Li, L. S.; Wang, D.; Zhu, T.; Xu, J.; Yang, C.; Li, Y. *Nature photonics* **2007**, *1*, 717-722.
- (37) Cho, K.-S.; Lee, E. K.; Joo, W.-J.; Jang, E.; Kim, T.-H.; Lee, S. J.; Kwon, S.-J.; Han, J. Y.; Kim, B.-K.; Choi, B. L.; Kim, J. M. *Nature photonics* **2009**, *3*, 341-345.
- (38) Kim, T.-ho; Cho, K.-sang; Lee, E. K.; Lee, S. J.; Chae, J.; Kim, J. W.; Kim, D. H.; Kwon, J.-yeon; Amaratunga, G.; Lee, S. Y.; Choi, B. L.; Kuk, Y.; Kim, J. M.; Kim, K. *Nature photonics* **2011**, *5*, 176-182.
- (39) <http://www.qdvision.com/qled-technology>.
- (40) <http://www.qdvision.com/quantum-light-optic>.

- (41) Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Onitsuka, O.; Rubner, M. F. *Applied Physics Letters* **1995**, *66*, 1316.
- (42) Gao, M.; Richter, B.; Kirstein, S. *Synthetic Metals* **1999**, *102*, 1213-1214.
- (43) Coe-sullivan, S.; Woo, W.-keung; Steckel, J. S.; Bawendi, M.; Bulovi, V. *Organic Electronics* **2003**, *4*, 123-130.
- (44) Yang, H.; Holloway, P. H. *J. Phys. chem.* **2003**, *107*, 9705-9710.
- (45) Chaudhary, S.; Ozkan, M.; Chan, W. C. W. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 2925-2927.
- (46) Steckel, J. S.; Snee, P.; Coe-Sullivan, S.; Zimmer, J. P.; Halpert, J. E.; Anikeeva, P.; Kim, L.-A.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, *45*, 5796-9.
- (47) Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G. *Nano letters* **2007**, *7*, 2196-2200.
- (48) Tan, Z.; Zhang, F.; Zhu, T.; Xu, J.; Wang, A. Y.; Dixon, J. D.; Li, L.; Zhang, Q.; Mohnney, S. E.; Ruzyllo, J. *Nano letters* **2007**, *7*, 3803-7.
- (49) Rizzo, A.; Li, Y.; Kudera, S.; Sala, F. D.; Zanella, M. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*.
- (50) Gopal, A.; Hoshino, K.; Kim, S.; Zhang, X. *Nanotechnology* **2009**, *20*.
- (51) Wood, V.; Panzer, M. J.; Chen, J.; Bradley, M. S.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2151-2155.
- (52) Bae, W. K.; Kwak, J.; Park, J. W.; Char, K.; Lee, C.; Lee, S. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1690-1694.
- (53) Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V.; Bulović, V. *Nano Letters* **2009**, *9*, 2532-2536.
- (54) Qian, L.; Zheng, Y.; Xue, J.; Holloway, P. H. *Nature photonics* **2011**, *5*, 543-548.
- (55) Rosenow, T. C.; Walzer, K.; Leo, K. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 043105.
- (56) Sun, R. G.; Wang, Y. Z.; Zheng, Q. B.; Zhang, H. J.; Epstein, a. J. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 7589.
- (57) Slooff, L. H.; Polman, A.; Cacialli, F.; Friend, R. H.; Hebbink, G. a.; Veggel, F. C. J. M. van; Reinhoudt, D. N. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 2122.
- (58) Curry, R. .; Gillin, W. . *Synthetic Metals* **2000**, *111-112*, 35-38.
- (59) Tessler, N.; Medvedev, V.; Kazes, M.; Kan, S.; Banin, U. *Science* **2002**, *295*, 1506-1508.
- (60) Steckel, J. S.; Coe-Sullivan, S.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1862-1866.

- (61) Bakueva, L.; Musikhin, S.; Hines, M. A.; Chang, T. F.; Tzolov, M. *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 2895-2897.
- (62) Arango, A. C. A Quantum Dot Heterojunction Photodetector, 2005.
- (63) McDonald, S. A.; Cyr, P. W.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 2089-2091.
- (64) McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature Materials* **2005**, 4, 138-143.
- (65) Konstantatos, G.; Howard, I.; Fischer, A.; Hoogland, S.; Clifford, J.; Klem, E.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature* **2006**, 442, 180-183.
- (66) Konstantatos, G.; Clifford, J.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature photonics* **2007**, 1, 531-534.
- (67) Clifford, J. P.; Konstantatos, G.; Johnston, K. W.; Hoogland, S.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature Nanotechnology* **2008**, 4, 40-44.
- (68) Tedde, S. F.; Fu, J.; Kovalenko, M. V.; Rauch, T.; Bo, M.; Lemmer, U.; Heiss, W.; Hayden, O. *Nature photonics* **2009**, 3, 332-336.
- (69) <http://www.nikkoia.com/>.

Chapitre 2

Techniques de dépôt

Et

Méthodes de caractérisation

Introduction	61
I. Techniques de dépôts des différentes couches organiques et inorganiques	62
A. Dispositifs de test.....	62
B. Méthodes de dépôt des couches organiques et d'encapsulation.....	62
C. Etat de l'art du dépôt des QDs.....	68
D. L'encapsulation des dispositifs	75
II. Méthodes de caractérisations.....	77
A. Caractérisations morphologiques.....	77
B. Caractérisations électro-optiques.....	85
Conclusions générales du chapitre 2	88
Références du chapitre II	89

Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons révélé les nombreux avantages des nanocristaux et montré qu'il serait bénéfique de les incorporer dans des empilements organiques pour allier performances lumineuses et pureté de la couleur. Alors qu'il y a encore quelques années le challenge était surtout du côté des chimistes pour l'obtention de QDs à faible dispersion en taille, le facteur limitant a considérablement varié ces toutes dernières années et l'un des points critiques à surmonter avant toute industrialisation est lié au dépôt des QDs sur les couches de transport de charges sous-jacentes. En effet, plusieurs points sont à contrôler lors de ce dépôt :

- Il faut maîtriser la morphologie du dépôt tout en s'assurant de ne pas détériorer les propriétés des couches pré-déposées.
- Dans l'idéal, il faudrait aussi minimiser les pertes de matériaux qui restent très chers.

Concilier ces diverses contraintes n'est pas simple et constitue le cœur même du sujet de cette thèse. Sans la maîtrise des différents dépôts, les diodes lumineuses seront très peu performantes et aucune étude ne serait possible.

Ce chapitre va donc être l'occasion de présenter différentes techniques de dépôts utilisées communément dans l'industrie des OLEDs. Il va aussi permettre de mettre en avant des méthodes moins répandues mais toutes aussi attrayantes pour des raisons que nous développerons.

Tout d'abord, nous évoquerons le sujet du dépôt en couche mince des petites molécules tel qu'il est réalisé au laboratoire et dans l'industrie des OLEDs. Nous verrons également qu'il est possible de déposer d'autres types de matériaux organiques, les polymères, sous forme liquide à l'aide de différentes techniques aux caractéristiques bien distinctes.

Ensuite, nous évoquerons le dépôt des nanocristaux en solution, pour aborder les diverses solutions de dépôt existantes, proposées par différentes équipes de recherche. Cet état de l'art mettra en valeur les avantages et inconvénients de chaque technique et nous permettra d'introduire les chapitres 3 et 4 de ce document qui porteront sur les solutions techniques originales que nous avons développées dans le cadre de cette thèse pour associer uniformité du dépôt de QDs et performances des dispositifs finaux. L'encapsulation des dispositifs sera aussi décrite.

Enfin, les diverses méthodes de caractérisation des dépôts seront présentées en fin de ce chapitre. Elles sont indispensables pour la compréhension des phénomènes physiques en jeu lors du dépôt et du fonctionnement des QDLEDs.

I. Techniques de dépôts des différentes couches organiques et inorganiques

A. Dispositifs de test

Nous réalisons nos dispositifs sur des substrats de 200mm de diamètre sur lesquels des motifs ont été réalisés. Les véhicules de test OLEDs et QDLEDs que nous avons étudiés durant cette thèse sont présentés Figure 2 - 1. Pour les fabriquer, plusieurs étapes sont nécessaires :

- la fabrication du wafer 200 mm de base, avec ITO, chrome pour la reprise de contact et résine pour l'isolation des motifs
- le dépôt des couches organiques, des métaux servant d'électrodes et des QDs dans le cas de QDLEDs
- l'encapsulation par un capot de verre ou un film mince

Les prochaines parties détaillent les techniques de dépôt des organiques, des QDs et l'encapsulation.

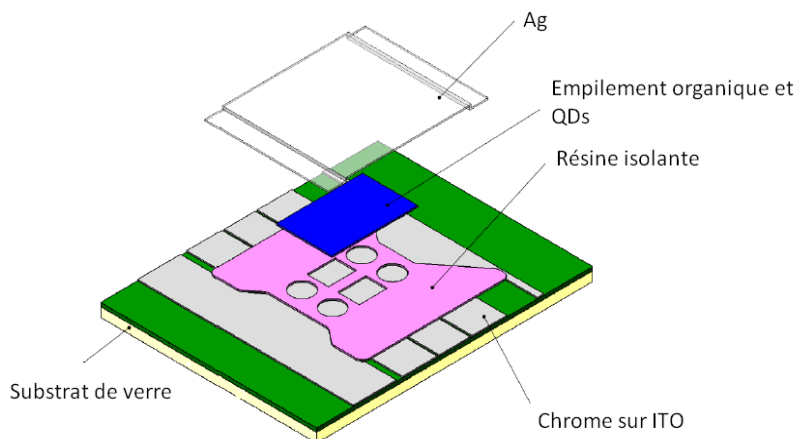


Figure 2 - 1: Schéma des différents éléments d'un dispositif de test QDLED

B. Méthodes de dépôt des couches organiques et d'encapsulation

Notre laboratoire étant spécialisé dans le développement de diodes électroluminescentes organiques, nos premiers travaux de recherche se sont basés sur les compétences techniques, le savoir-faire et les outils déjà disponibles localement pour le dépôt des matériaux organiques.

1. Dépôts par voie sèche

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les petites molécules sont très communément utilisées pour la fabrication des OLEDs. Le dépôt de ces molécules se fait le plus souvent par évaporation thermique à l'aide d'un cluster dédié, en salle blanche. Le principe de l'évaporation consiste à placer des petites molécules dans des creusets sous vide secondaire. Une résistance entourant les creusets permet de les chauffer par effet Joule jusqu'à ce que la pression de vapeur des petites molécules soit supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. A ce stade, un cache s'ouvre et le dépôt commence à travers un pochoir (le *shadow mask*). L'épaisseur déposée peut être maîtrisée à l'Angström près grâce à des balances à quartz. La fréquence de résonance de ces balances, par exemple de f_0 au repos, évolue pendant l'évaporation. Connaissant divers paramètres géométriques et du matériau (voir Figure 2 - 2), il est possible de remonter à l'épaisseur déposée. Pour le dépôt des métaux, il faut souvent atteindre des températures de chauffe plus élevées que celles des petites molécules, des creusets réfractaires sont donc utilisés.

La technique de dépôt des empilements OLED par évaporation thermique est très pratique et possède de nombreux atouts, notamment le fait que l'on puisse réaliser des dépôts localisés ou sélectifs directement pendant le process en créant des motifs par masquage. Cependant, seuls environ 5% des matériaux sont effectivement dirigés sur les zones actives des dispositifs, les 95 autres % étant perdus sur les parois du bâti. Connaissant le coût des petites molécules, c'est un inconvénient majeur pour les industriels du domaine et c'est ce qui explique le prix toujours relativement prohibitif des produits OLED présents sur le marché actuellement. De plus, la taille des écrans réalisés selon cette technique reste limitée par la taille des bâtis d'évaporation.

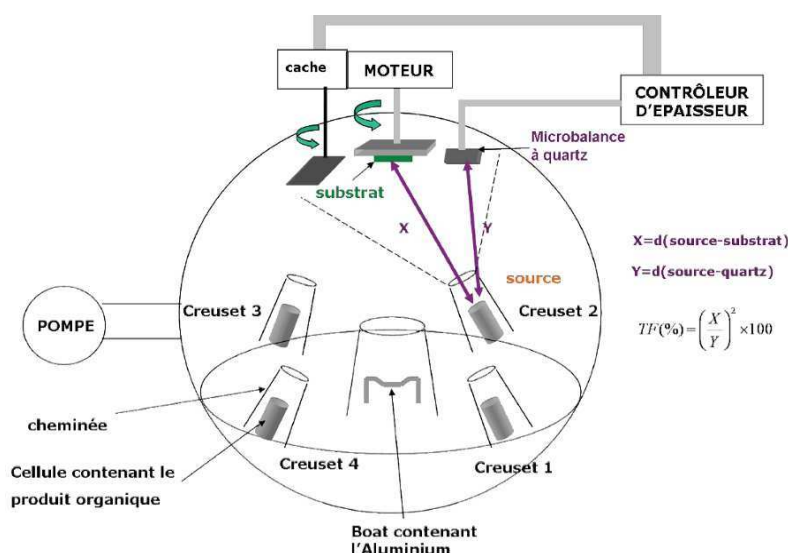


Figure 2 - 2 : Schéma de principe de la chambre d'évaporation des petites molécules ¹. Dans notre propre bâti, les métaux sont dans une chambre à part.

2. Dépôts par voie humide

Lorsqu'il n'est pas possible de déposer des matériaux par voie sèche, parce qu'ils ont une masse molaire trop importante par exemple, ils peuvent souvent être déposés par voie liquide. C'est le cas des polymères organiques déposés dans le cadre de cette thèse. Le plus souvent présentés sous forme de poudre, il faut les dissoudre dans un solvant approprié avant dépôt. Le choix de ce solvant n'est pas anodin car il a une grande influence sur la qualité du dépôt en lui-même mais aussi sur celui des matériaux adjacents : il faut que le solvant de la deuxième couche déposée ne dissolve pas la première. Une solution à ce problème peut être de choisir un ensemble de solvants que l'on dit *orthogonaux*, c'est-à-dire non miscibles. Le trio eau/chloroforme/chlorobenzène est par exemple un bon exemple de tels solvants.

Certaines OLEDs, les PLEDs, sont fabriquées par voie liquide pour des raisons de coûts ou pour des applications sur substrats souples.

Voyons maintenant quelles sont les différentes techniques de dépôt par voie liquide.

Le spin coating

Le dépôt par centrifugation (ou spin coating) est sans doute la technique la plus répandue et la plus simple pour le dépôt des polymères. Elle consiste à disperser un volume donné de solution sur un substrat puis à le soumettre à une rotation à vitesse, accélération et durée contrôlées à l'aide d'une tournette, photographiée en Figure 2 - 3. L'épaisseur de la couche une fois recuite dépend fortement

de ces 3 paramètres et il est commun de déterminer des « *spin curves* » caractéristiques de l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée en fonction de ces paramètres afin de parfaitement contrôler l'épaisseur du film..

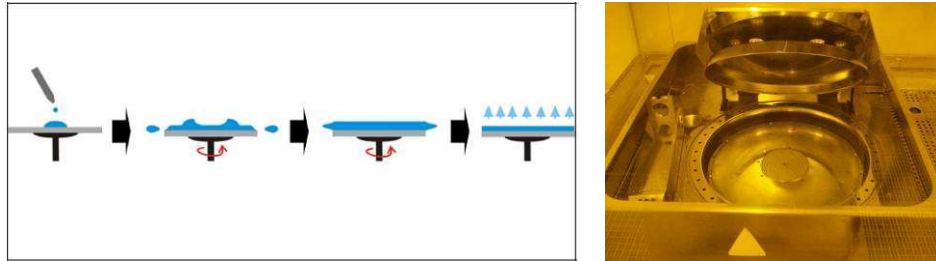


Figure 2 - 3 : Principe du dépôt par spin coating et notre tournette en salle blanche (TP1100)

Cette technique est très simple et économique du point de vue équipement mais connaît quelques désavantages :

- La présence de bourrelets par effet de bord, critiques sur de petits substrats
- Le manque de précision sur l'épaisseur déposée (de l'ordre de 10nm), par comparaison avec l'évaporation
- Le fait que le dépôt soit par définition pleine plaque, ce qui oblige à trouver des astuces pour créer des motifs par masquage avant spin coating ou par traitement chimique ou physique après dépôt
- La perte des matériaux lors de la rotation, qui reste toutefois négligeable par rapport aux pertes des matériaux déposés par évaporation thermique

Le jet d'encre

Le jet d'encre est une technique de dépôt en voie liquide par éjection d'une encre au goutte à goutte. Le dépôt par jet d'encre est un peu moins répandu que le spin coating mais il permet de réaliser directement des motifs et donc de moins gaspiller de matière. Deux modes de jet d'encre sont particulièrement utilisés (Figure 2 - 4):

- Le jet d'encre en mode continu (Continuous InkJet ou CIJ) : les gouttes d'encre sont chargées et éjectées à haute fréquence de façon continue. Selon le motif à imprimer, elles sont déviées ou non par un champ électrostatique jusqu'à un réservoir pour pouvoir être réutilisées par la suite. Ce mode d'impression est très rapide, mais au détriment parfois de la qualité de l'impression.

- Le jet d'encre en mode « goutte à la demande » (Drop on Demand ou DoD) : les gouttes d'encre sont éjectées à la demande, généralement par un piézoélectrique, qui se contracte en réponse à une impulsion électrique.

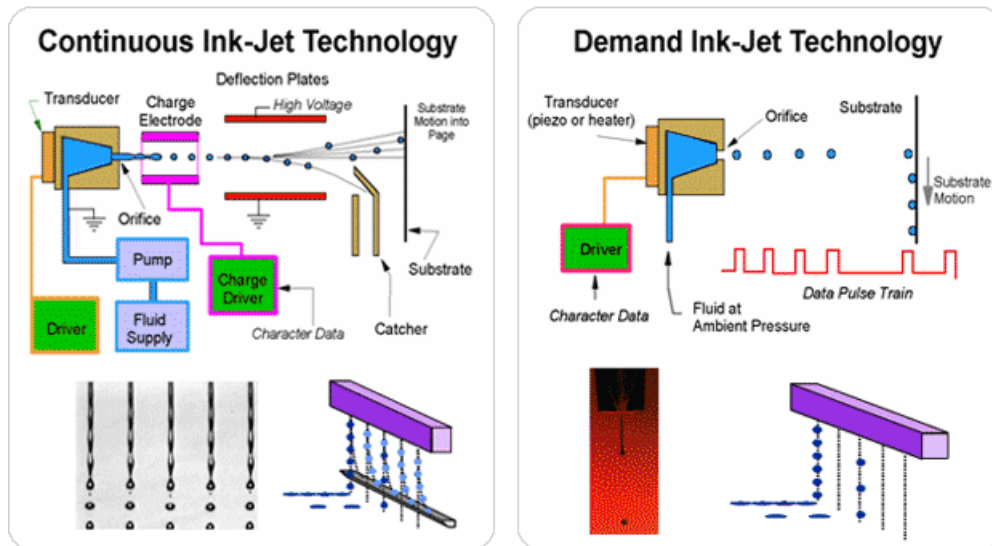


Figure 2 - 4 : Les deux modes d'éjection de l'encre (CIJ et DoD) d'après le site internet de inkcid ²

Notre laboratoire est doté de deux types de machine jet d'encre DoD, photographiées en Figure 2 - 5 :

- La Dimatix DMP, dédiée aux essais de développement avec les encres car elle possède des cartouches de petit volume (1.5ml) et des têtes d'impression jettables. Les gouttes éjectées par les 16 buses de ces têtes ont un volume de 10pL.
- La Ceradrop, plus performante en termes de vitesse et de précision, dédiée plutôt à la réalisation des dispositifs une fois les premiers essais de jet d'encre fait avec la DMP. Cette machine possède un réservoir à encre de 60mL et des têtes permanentes. Chaque tête dispose de 128 buses éjectant des gouttes de 30pL. La Ceradrop est dotée d'un logiciel de contrôle d'impression sophistiqué, Ceraslice, qui permet de travailler sur la stratégie d'impression et non plus seulement en termes de graphique comme la DMP.

Pour ces deux machines, les encres imprimées doivent posséder des propriétés très spécifiques pour pouvoir être éjectées proprement, notamment en termes de viscosité, de tension de surface et de vitesse d'évaporation. Une étude de la rhéologie des encres imprimées dans le cadre de cette thèse sera présentée dans le chapitre 3.



Figure 2 - 5 : Les machines jet d'encre du laboratoire : la DMP 2831 (Dimatix) à gauche et la Ceraprinter (Ceradrop) à droite

Autres techniques diverses

D'autres techniques de dépôt par voie liquide peuvent être évoquées ici, utilisées ponctuellement dans cette thèse pour quelques essais, notamment pour la réalisation de photodétecteurs dans le chapitre 5 :

- Le dip coating c'est-à-dire le dépôt par trempage d'un substrat dans une solution et retrait successif (Figure 2 - 6) : plus la vitesse de retrait est grande, plus le film déposé est épais.
- Le dépôt par doctor blade c'est-à-dire en utilisant une réglette, placée à une hauteur donnée du substrat (par ex. 500 μm) : l'encre à déposer est placée derrière cette réglette, qui est raclée ensuite sur le substrat à une vitesse constante et qui laisse derrière elle la couche déposée (Figure 2 - 7). Cette méthode peu coûteuse et facile à mettre en œuvre est très utilisée à l'échelle du laboratoire.

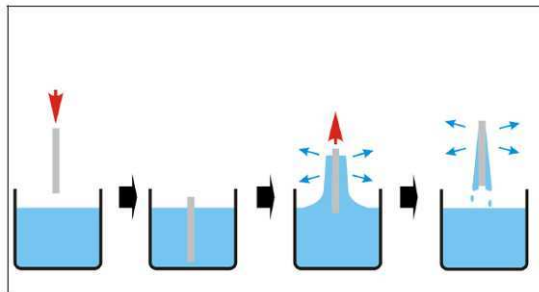


Figure 2 - 6 : Principe du dépôt par dip coating et l'appareil effectivement utilisé au laboratoire

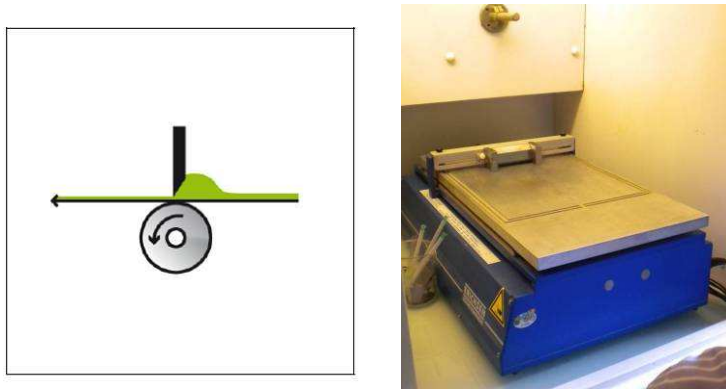


Figure 2 - 7 : Principe du dépôt par doctor blade et l'appareil de dépôt du laboratoire

C. Etat de l'art du dépôt des QDs

1. De la solution colloïdale à la formation de super-réseaux : aspects thermodynamiques

Pour que nos dispositifs fonctionnent correctement, notamment les QDLEDs, la maîtrise de la qualité des films de QDs déposés est absolument nécessaire. Les films doivent être continus, homogènes et surtout les plus fins possibles dans le cas des QDLEDs. Le transport des porteurs de charge est ainsi mieux contrôlé. Lorsque ces conditions ne sont pas respectées, les sources ne sont pas pures d'un point de vue colorimétrique et présentent des performances médiocres en termes de courant de fuite, de tension de seuil et d'efficacité. Pour pouvoir déposer des films continus de nanocristaux, il est avant tout nécessaire de s'assurer que la solution colloïdale avec laquelle on travaille est bien stable. Cette stabilité dépend de nombreux paramètres thermodynamiques. Par ailleurs, certains chercheurs, comme par exemple le professeur Vanmaekelbergh de l'institut Debye aux Pays-Bas, travaillent sur la formation de super-réseaux en solution. Les films auto-organisés obtenus sont ainsi homogènes et continus³.

La stabilité des nanocristaux en solution

La stabilité des nanocristaux en solution résulte d'un juste équilibre entre plusieurs forces s'exerçant dans la solution. Tout d'abord, la gravité tend à faire sédimenter les nanocristaux ou à les faire remonter à la surface selon leur densité et celle du solvant. Par ailleurs, le mouvement brownien, dû à l'agitation thermique, fait s'entrechoquer les nanocristaux avec le milieu dispersant, ce qui s'oppose à la gravité. Le mouvement des particules est diffusif et d'équation $\vec{r}^2 = 6Dt$ avec \vec{r} la position d'une particule depuis sa position de départ, D le coefficient de diffusion et t le temps.

Lorsque l'agitation est suffisamment importante, la sédimentation n'est plus possible. Il est possible de définir un rayon de particule limite en dessous duquel les particules sont browniennes ⁴ :

$$R_{col} = \left(\frac{\eta^2 k_B T}{\rho^3 g^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 2 - 1}$$

avec η la viscosité du milieu, k_B la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, $\rho \approx \Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les particules et le milieu et enfin g l'accélération de la pesanteur. Dans de l'eau par exemple, ce rayon limite est d'environ $1\mu\text{m}$.

Lorsqu'il s'agit de déposer des films minces de nanocristaux, voire des monocouches, certains aspects thermodynamiques sont à prendre en compte pour comprendre les diverses interactions entre les nanocristaux et le milieu dans lequel ils sont dispersés, Figure 2 - 8.

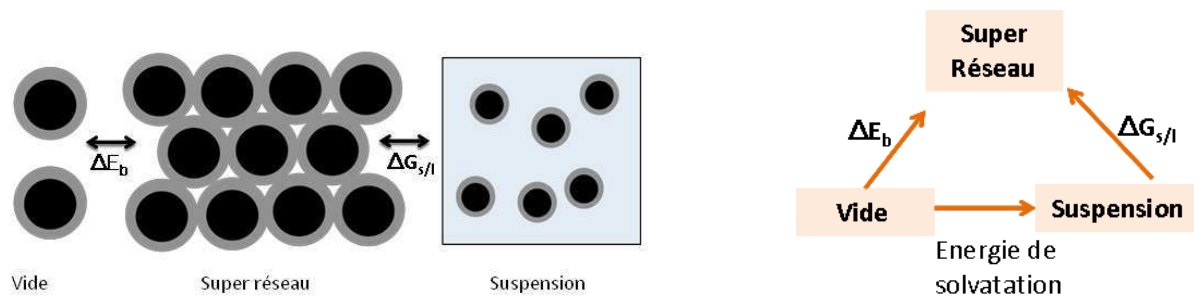


Figure 2 - 8: L'équilibre de la solvation des nanocristaux dans un solvant ³

La Figure 2 - 8 montre que différentes énergies sont à prendre en compte pour étudier la mise en suspension de nanoparticules :

- ΔE_b correspond à l'énergie de liaison ou encore de cohésion entre les nanoparticules. Elle est égale à la somme des énergies d'interaction coquille/coquille et cœur/cœur
- $\Delta G_{s/l}$ est l'enthalpie libre de la cristallisation, égale à l'énergie d'interaction cœur-cœur dans un bon solvant ³
- l'énergie de solvation induite dans l'équilibre nanoparticules dans le vide/nanoparticules en suspension

Dans un solvant bien adapté aux nanocristaux, $\Delta E_b - \Delta G_{s/l}$ correspond à l'énergie d'interaction coquille/coquille et est égale à l'énergie de solvation.

La formation de super-réseaux

Certains aspects thermodynamiques de la formation de super-réseaux de QDs en solution sont présentés dans la suite. Considérons la formation d'un super réseau M_N à partir de N nanoparticules, représentée en Figure 2 - 9.

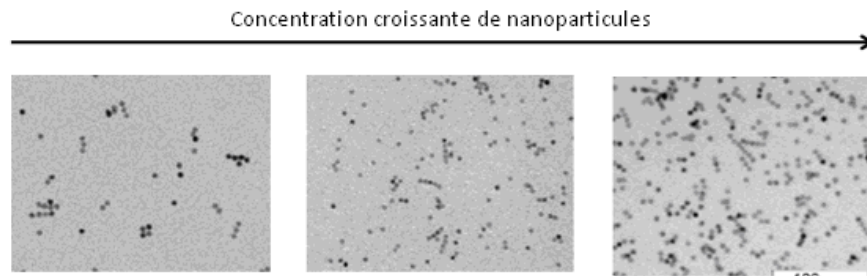
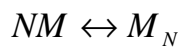


Figure 2 - 9 : L'équilibre de réaction $NM \leftrightarrow M_N$, d'après une présentation de Vanmaekelbergh à Cargèse



$$\mu_1 = \mu_N \rightarrow \mu_1 = N\mu_{1,N}$$

$$K = \frac{c_N}{(c_1)^N} = e^{\frac{N(\mu_{1,sol}^0 - \mu_{1,N}^0)}{kT}}$$

Equation 2 - 2

L'Equation 2 - 2 donne les équations régissant l'équilibre. On constate que la constante d'équilibre K est dépendante des potentiels chimiques μ en solution et sous forme de film. Pour qu'un super-réseau se forme à partir de nanoparticules isolées, il faut que la constante de réaction soit inférieure à K . Il existe plusieurs états stables pour des QDs en solution. Pour obtenir un super réseau, il faut réussir à créer un déséquilibre d'énergie libre, et donc de potentiel chimique. Cette variation permet de passer d'un état stable à un autre. Le potentiel chimique μ d'une solution de concentration c est donné par la formule suivante : $\mu = \mu^0 + kT \ln(c/c_0)$

Pour augmenter μ , il est donc possible de faire varier 2 paramètres principaux :

- en augmentant μ^0 (c'est-à-dire l'énergie potentielle des particules dans le solvant) par ajout d'un solvant qui ne dissout pas correctement les QDs
- en augmentant la concentration c en évaporant le solvant par exemple.

Dans le prochain paragraphe, nous verrons que certaines techniques de dépôt de QDs en film permettent d'obtenir de beaux films continus, notamment par une action sur μ^0 ou c .

2. Etat de l'art des techniques de dépôt des QDs

Dans la littérature, plusieurs techniques de dépôt des QDs en solution ont été abordées. Nous allons maintenant les détailler avant de les comparer à la fin de ce paragraphe.

Les techniques basées sur le spin coating

Comme pour le dépôt des polymères, le spin coating est à la base de nombreuses études de dépôt des QDs. Quatre de ces principales méthodes peuvent être répertoriées:

- le spin de la solution colloïdale de base, nécessairement sur des sous-couches de polymères pour éviter toute dégradation⁵
- le spin d'un mélange homogène de polymère et de QDs⁶
- le spin d'un mélange de polymère et de QDs, avec formation d'une monocouche de QDs à l'interface par séparation de phase, représenté Figure 2 - 10^{7,8}. Lors du spin, les nanocristaux tendent à remonter en surface et à former une monocouche car le solvant s'évapore et la concentration en QDs augmente. Les énergies de surface à l'interface sont ainsi minimisées⁹.
- le spin sur un tampon (ou stamp) de polydiméthylsiloxane (ou PDMS) protégé par du parylène C, représenté Figure 2 - 11¹⁰. Les QDs en solution sont déposés par centrifugation sur un stamp. Après évaporation du solvant, il reste un film mince de QDs à sa surface. Il suffit ensuite de procéder au transfert sur le matériau voulu, qui peut être un polymère mais aussi des petites molécules car le stamp est sec et reste inerte vis-à-vis du dépôt. Le PDMS possède une très faible énergie de surface, le transfert des QDs se fait donc relativement facilement. Il peut être moulé également, ce qui permet de créer des motifs de QDs. Le parylène C protège le stamp des solvants agressifs comme le chloroforme¹¹, en empêchant le gonflement du PDMS lorsqu'il est en contact avec la solution de QDs. Le parylène C est évaporé sur le stamp de manière conforme, ce qui rajoute donc une étape au process.

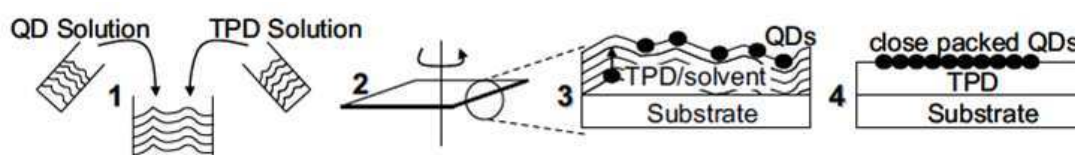


Figure 2 - 10 : La méthode de ségrégation de phase développée par Seth Coe-Sullivan⁷

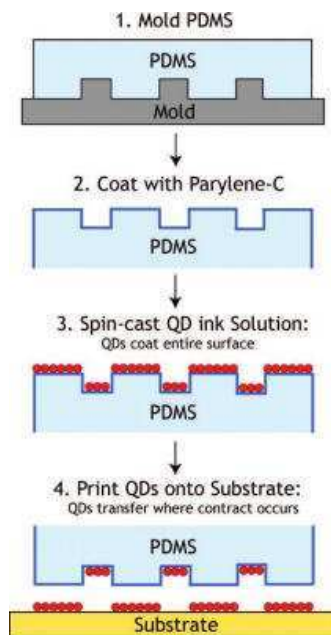


Figure 2 - 11 : Le principe du dépôt des QDs par micro-contact stamping, développé pour la première fois au MIT ¹⁰

Le principal avantage de ces 4 méthodes basées sur le spin-coating provient de la technique de spin en elle-même qui est facile à mettre en oeuvre, peut se faire à grande échelle et est relativement reproductible. En revanche, elles nécessitent une grande quantité de solution de QDs, pour un fort taux de gaspillage, et surtout le spin se fait nécessairement sur une pleine plaque ce qui complique la création subséquente de motifs. La technique de stamping par micro-contact se distingue cependant des 3 autres méthodes, car le stamp peut présenter des motifs et le dépôt peut se faire sur des petites molécules et pas uniquement sur des polymères, ce qui augmente généralement les performances des dispositifs. Cette technique a d'ailleurs largement été étudiée et améliorée par diverses équipes ^{12 13 14} et a même été utilisée par Samsung pour développer un écran display de 4 pouces ¹⁵.

Le jet d'encre

En plus des techniques de spin, le jet d'encre a lui aussi été testé pour le dépôt des QDs, notamment par Anna Haverinen en 2009 ¹⁶. En effet, utiliser le jet d'encre, c'est pouvoir créer des motifs avec les QDs en les déposant de façon économe et ciblée. D'un point de vue technique, le choix du solvant à utiliser est crucial car il faut tout d'abord que le jet d'encre puisse se faire à travers les buses sans les boucher, mais il faut aussi optimiser évaporation, viscosité et tension de surface. Il faut également veiller aux défauts d'inhomogénéité de séchage du type « coffee ring ». Par ailleurs, le solvant choisi doit aussi être compatible avec la couche sous-jacente aux QDs pour éviter toute dégradation. Dans ses recherches, Haverinen, qui travaillait avec une machine Dimatix similaire à celle de notre

laboratoire, a choisi de travailler avec du poly-TPD et des QDs de CdSe/CdS/ZnS en solution dans du chlorobenzène. Elle obtint une EQE de 0.19% à 14.2V et une luminance maximale de 381cd/m² à 15.9V, Figure 2 - 12.

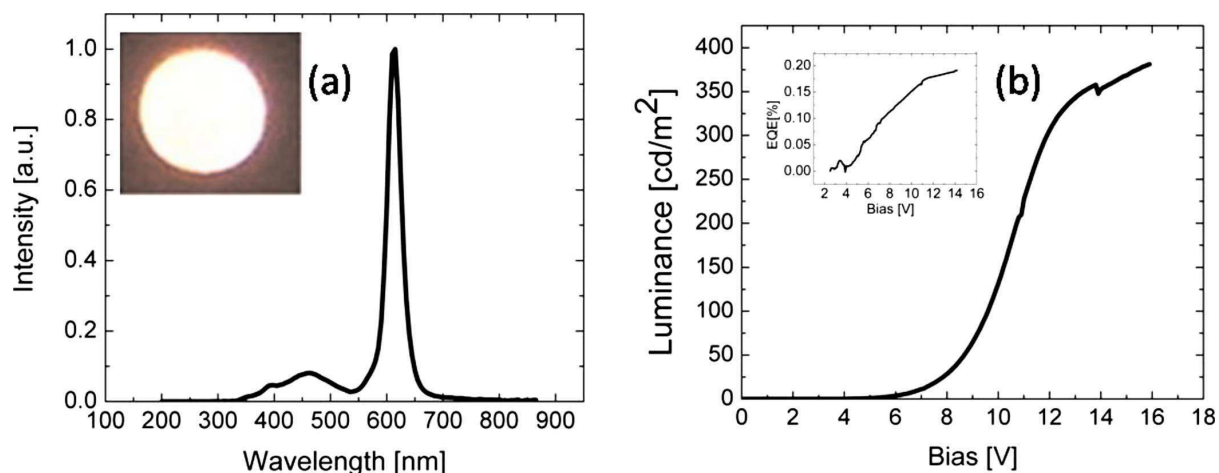


Figure 2 - 12 : Spectre d'émission et caractéristiques optoélectroniques des QLEDs développées par Haverinen¹⁶

Dans une autre équipe, au MIT, V. Wood *et al.* ont également travaillé sur le jet d'encre de QDs de CdSe/ZnS dans des dispositifs excités optiquement par des phosphores¹⁷.

Le dépôt par Langmuir-Blodgett

Le Langmuir-Blodgett est une méthode initialement connue pour le dépôt de couches moléculaires. Le principe de fabrication de ces films est assez simple. Des molécules ou des particules entourées de longues chaînes hydrophobes (dans notre cas les QDs entourés de ligands) sont dispersées à la surface de l'eau. Ne pouvant pas se mélanger à l'eau, celles-ci s'auto-organisent jusqu'à former une monocouche qu'il suffit de récupérer par trempage d'un substrat.

Cette technique peut être reprise pour déposer des QDs. Pour cela, il faut utiliser une cuve de Langmuir, photographiée en Figure 2 - 13. Celle-ci est bien souvent en Teflon, matériau hydrophobe. Tout d'abord, la cuve est remplie d'eau déionisée. Les nanocristaux sont dispersés à la surface de l'eau. Typiquement, quelques dizaines de microlitres de solution de concentration 10mg de QDs par millilitres de chloroforme sont nécessaires pour obtenir un film de quelques dizaines de cm². Une fois le solvant évaporé, il reste à la surface une monocouche de QDs qui n'est pas encore compactée. Des barrières en Teflon se referment à vitesse contrôlée, compressant ainsi les QDs.

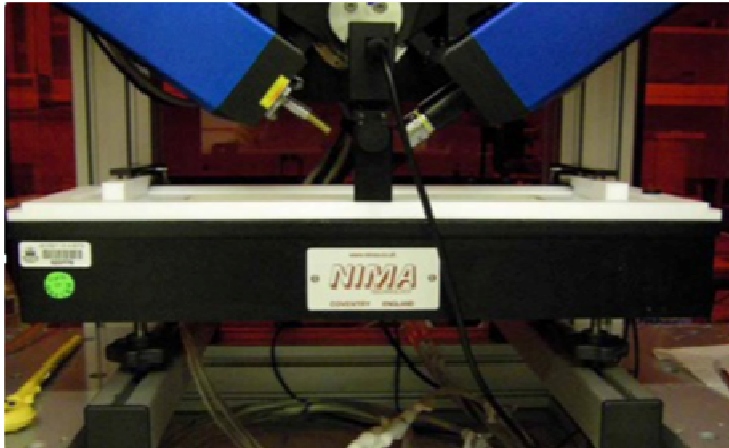


Figure 2 - 13 : Cuve de Langmuir en Teflon de chez Nima et Microscope à Angle de Brewster

En mesurant la pression de surface du système grâce à une balance de Wilhelmy, il est possible de suivre l'évolution de la couche et d'arrêter la compression avant le collapse (voir ci-dessous). Lors de la compression, plusieurs étapes sont identifiables grâce à l'isotherme pression de surface/surface, Figure 2 - 14 :

- Lorsque la distance entre les barrières est grande, et donc la surface est grande, les nanocristaux sont très éloignés les uns des autres et la pression en surface reste inchangée après l'ajout de ces derniers sur l'eau (zone gaz).
- A une surface donnée, les nanocristaux commencent à se chevaucher, ce qui change la pression en surface (zone liquide).
- Enfin, lorsque les nanocristaux sont complètement repoussés les uns sur les autres (zone solide), la pression en surface augmente fortement, jusqu'à ce que le film formé finisse par craquer : c'est le collapse.

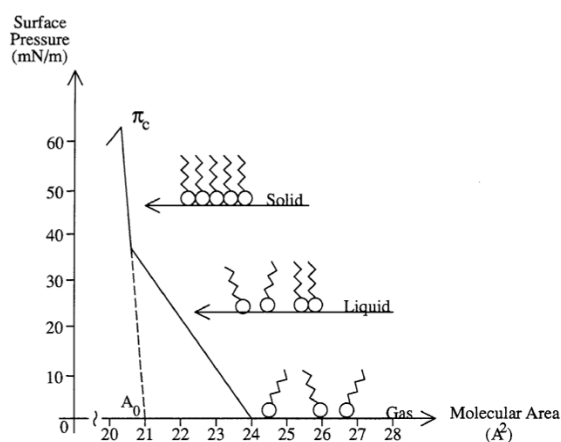


Figure 2 - 14 : L'isotherme pression de surface/surface, permettant de visualiser les étapes de compression des QDs

Une fois la couche formée, un substrat pré-nettoyé peut être plongé verticalement (méthode de dépôt dit de Langmuir-Blodgett) ou horizontalement (méthode de Langmuir-Schaeffer), entraînant lors de son retrait de l'eau la monocouche qui est alors homogène et compacte.

Cette technique a été utilisée par plusieurs équipes pour étudier la morphologie des QDs^{18 19} mais pas pour fabriquer des dispositifs fonctionnels de type QDLEDs, à notre connaissance.

Le Tableau 2 - 1 reprend les avantages et inconvénients de chacune des techniques présentées ci-dessus. Nous verrons dans le chapitre 4 de cette thèse comment nous avons réussi à concilier le meilleur de deux de ces techniques (le stamping et le dépôt par Langmuir-Schaeffer) pour s'affranchir de leurs inconvénients respectifs.

	Méthodes basées sur le spin coating				Jet d'encre	Langmuir-Blodgett
	Solutions de départ	QDs dans polymère	Segregation de phase	Stamp		
Exemples de références	5	6	7	10	16	18 19
Facilité	✓	✓	✓	✓	✗	✓
Contrôle de l'épaisseur	✓	✓	✓	✓	✗	✓
"Patternable"	✗	✗	✗	✓	✓	✗
Homogénéité sur des surfaces de quelques cm ²	✗	✗	✓	✗	✗	✓
Sans solvant	✗	✗	✗	✓	✗	✗
Reproductible	✓	✓	✓	✓	✗	✓
Economique	✗	✗	✗	✗	✓	✓
Sur wafer	✓	✓	✓	✓	✓	✗

Tableau 2 - 1 : récapitulatif des avantages et inconvénients de chaque technique pour le dépôt des QDs

D. L'encapsulation des dispositifs

Les dispositifs organiques sont connus pour être très sensibles à l'eau et à l'oxygène qui dégradent leurs performances. Il est donc d'usage de les protéger en les encapsulant²⁰. Au laboratoire, deux procédés d'encapsulation en boîte à gants ont été développés :

- l'encapsulation par capot de verre creux : les dispositifs sont protégés par un capot de verre scellé au substrat à l'aide d'une colle réticulable sous UV. Un absorbeur ou *getter* est inséré entre les matériaux organiques et le verre, il sert à absorber les quelques molécules d'eau et d'oxygène restantes, Figure 2 - 15.

- l'encapsulation par Atomic Layer Deposition (ALD) : une couche mince d'environ 30nm d'épaisseur d' Al_2O_3 est déposée couche atomique par couche atomique selon le principe de la Figure 2 - 16. Deux précurseurs gazeux entrent en jeu pour cette croissance : le triméthylaluminium (TMA) et l'eau. Le TMA est injecté dans le réacteur, et réagit avec les groupements hydroxyles présents à la surface de l'échantillon. Après une purge du TMA n'ayant pas réagi, de l'eau est injectée, qui va éliminer les groupements CH_3 et aider à la formation du Al_2O_3 . Cette encapsulation permet la caractérisation des dispositifs mais n'est pas toujours suffisamment efficace pour une protection efficace des matériaux constitutifs des empilements OLED.

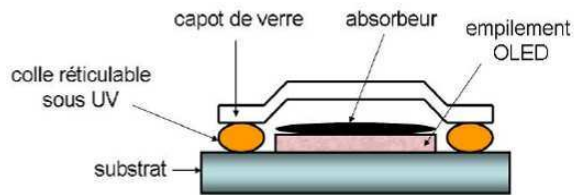


Figure 2 - 15 : L'encapsulation par capot de verre et absorbeur

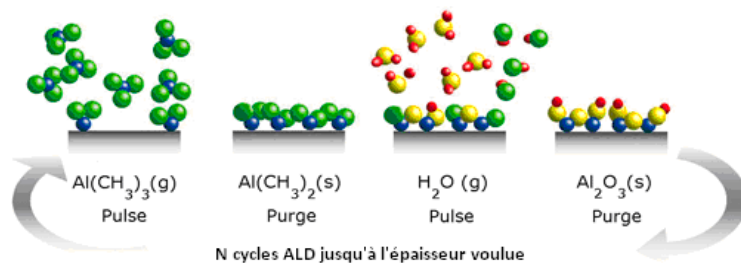


Figure 2 - 16: Principe de l'ALD pour l'encapsulation des dispositifs

II. Méthodes de caractérisations

Lorsqu'une couche est déposée, ou un dispositif fabriqué, il peut être essentiel de procéder à diverses caractérisations morphologiques et électro-optiques. Les deux paragraphes suivants détaillent les principales techniques de caractérisations que nous avons utilisées pour cette thèse.

A. Caractérisations morphologiques

1. Le Microscope Electronique à Balayage (ou MEB)

Le Microscope à Balayage Electronique (ou MEB) est un instrument largement présent dans les centres de recherche pour l'observation de couches ou de motifs microscopiques avec une résolution pouvant aller jusqu'à quelques nanomètres, sur les meilleurs équipements. Son principe repose sur les interactions électron-matière. Dans un MEB, un faisceau d'électrons est balayé sur la surface de l'échantillon à observer, grâce à un système complexe de lentilles électromagnétiques et de bobines, représenté Figure 2 - 17. Ces électrons, provenant d'un filament chauffé, ont été préalablement accélérés par un champ électrique.

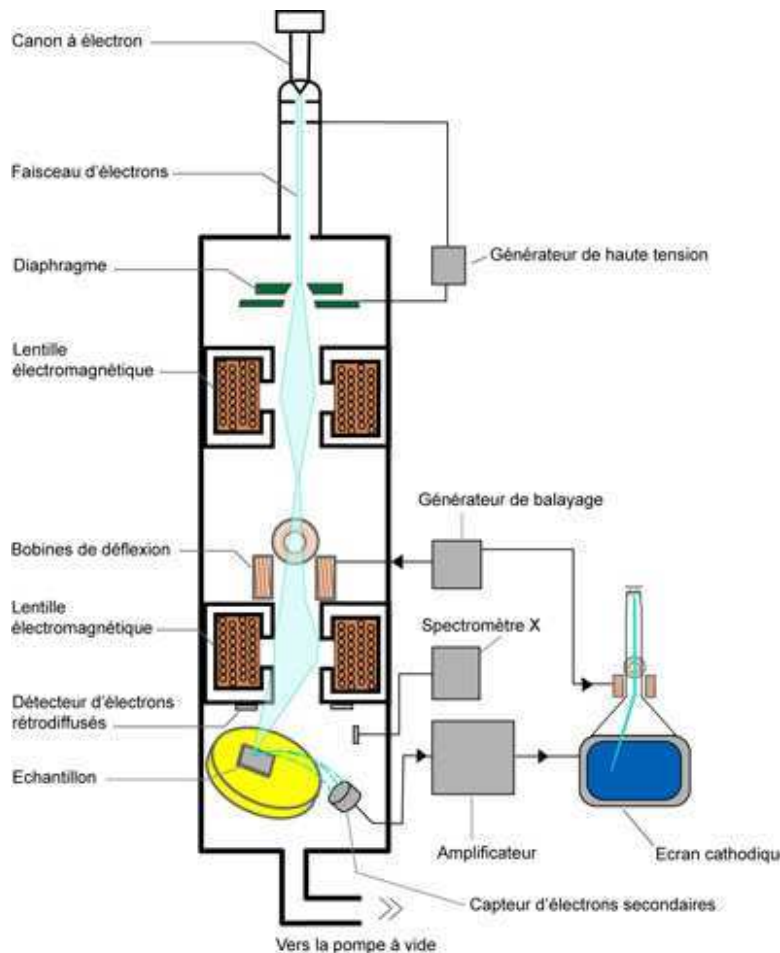


Figure 2 - 17 : Principe du Microscope Electronique à Balayage (MEB) ²¹

En réaction à ce bombardement d'électron, l'échantillon peut réémettre des électrons de différentes énergies, et des rayons X, comme représenté Figure 2 - 18. Des détecteurs placés sur le parcours des électrons réémis (secondaires ou rétrodiffusés) permettent, après analyse, de recomposer la morphologie de la surface de l'échantillon observé.

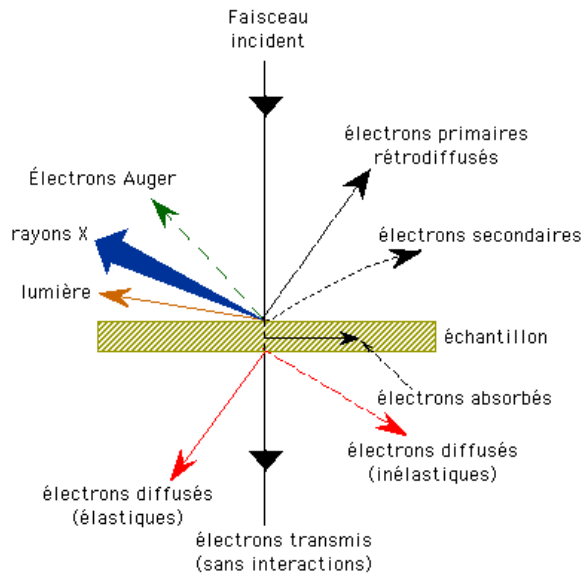


Figure 2 - 18 : Interactions électrons-matières à la base de l'observation MEB ²²

Dans cette thèse, nous présenterons diverses images obtenues grâce au MEB, notamment des images MEB de dépôts de nanocristaux. Le MEB utilisé était un Zeiss Ultra 55, opérant à 19 kV.

2. Le Microscope à Force Atomique (ou AFM)

Le Microscope à Force Atomique (ou AFM) est utilisé lui aussi pour obtenir des images d'échantillons avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Son principe de fonctionnement est cependant très différent de celui du MEB. Il réside sur l'analyse des interactions de répulsion ou attraction entre les atomes de l'échantillon à analyser et une pointe appelée *cantilever*. La pointe balaye la surface de l'échantillon, tandis qu'un laser et une photodiode permettent l'enregistrement de ses mouvements, comme représenté sur la Figure 2 - 19.

Il existe 2 modes d'analyse :

- le mode dit de *contact* qui est basé sur les interactions répulsives entre la pointe et les atomes : lorsque la pointe s'approche trop des atomes, il y a répulsion du fait du principe d'exclusion de Pauli et la pointe se lève.

- le mode dit de *tapping* : la pointe est mise en vibration à une fréquence de résonance donnée. En s'approchant des atomes, l'amplitude de la vibration décroît, la fréquence change. En analysant les variations d'amplitude de la pointe, il est possible de remonter à la topologie de la surface analysée et à des valeurs de rugosité par exemple.

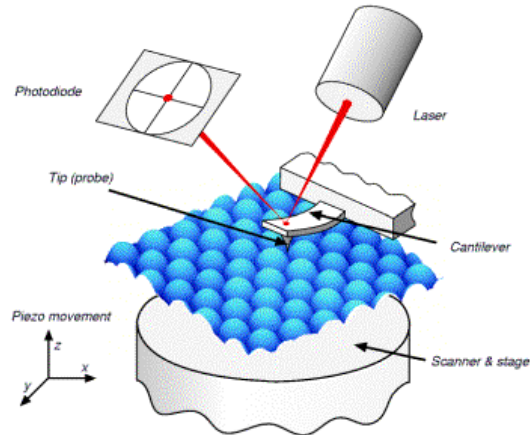


Figure 2 - 19 : Principe de fonctionnement d'un AFM ²³

Dans cette thèse, nous étudierons la rugosité des dépôts de QDs ou de polymères grâce un AFM Veeco 3100.

3. Les profilomètres mécaniques et optiques

Pour mesurer des épaisseurs ou connaître le profil de certaines surfaces données, l'utilisation de profilomètres mécaniques ou optiques est indispensable.

Dans un profilomètre mécanique, Figure 2 - 20, une pointe en diamant balaye la surface de l'échantillon à analyser, de façon à enregistrer la position verticale Z de la pointe en fonction des ses coordonnées en X et Y. Il y a contact entre l'échantillon et à la pointe, ce qui peut provoquer des rayures. Des données de rugosité, de profondeur de cavité ou de morphologie peuvent donc être recueillies grâce à cet outil très répandu en salle blanche.



Figure 2 - 20: Photographie d'un profilomètre mécanique à gauche (KLA Tencor P16)

Les profilomètres optiques interférentiels reposent quant à eux sur un fonctionnement différent. Un faisceau lumineux incident est tout d'abord séparé en deux faisceaux identiques. L'un d'eux est dévié vers l'échantillon, et l'autre reste intact. En analysant l'interférence des 2 faisceaux, il est possible de remonter à des données sur la topologie de l'échantillon. Des images 3-D peuvent même être recomposées grâce aux profilomètres optiques, le tout sans aucun contact physique et de façon très rapide, contrairement aux profilomètres mécaniques.

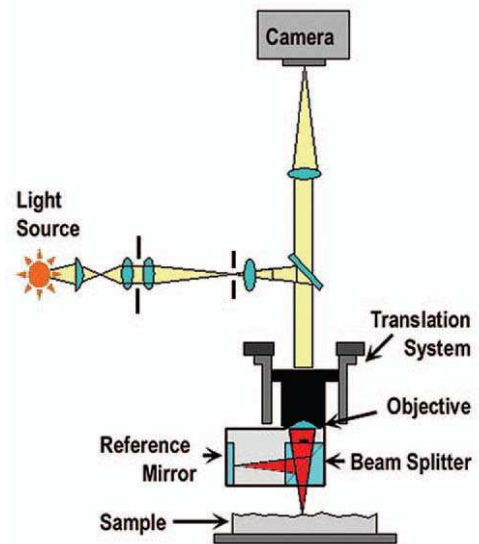


Figure 2 - 21 : Photographie d'un profilomètre optique Veeco et son principe de fonctionnement

Pour cette thèse, les profilomètres nous ont permis d'obtenir des informations sur l'épaisseur et la topologie de surface des polymères.

4. Mesures par angle de goutte et gouttes pendantes

Mesures d'angle de goutte

Un autre type de mesure optique peut être fait pour caractériser le substrat que l'on souhaite recouvrir en voie liquide. Lors de ces dépôts, des problèmes de mouillabilité apparaissent bien souvent et une mesure par angle de goutte peut s'avérer utile pour connaître l'état de surface du substrat. Le principe de cette mesure est le suivant. Une caméra numérique disposée sur le côté gauche de l'appareil permet de visualiser le profil de gouttes dispensées sur le substrat. Un logiciel vient ensuite analyser ce profil et détermine l'angle de contact entre la tangente à la goutte et le substrat, comme représenté sur la Figure 2 - 22

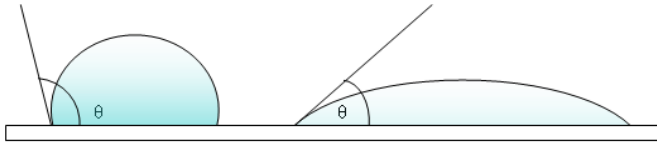


Figure 2 - 22 : Angle de contact sur substrat hydrophobe (à gauche) et hydrophile (à droite)

La loi de Young-Dupré permet de déterminer cet angle en fonction de γ_{SL} , γ_{LV} , les tensions superficielles des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur respectivement :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equation 2 - 3}$$

Si l'angle θ est inférieur à 90° , la surface est dite hydrophile. Dans le cas contraire, on parle de surface hydrophobe.

Les mesures sont réalisées à l'aide du Drop Shape A100 de Kruss, Figure 2 - 23. Les images sont ensuite traitées et analysées par Drop Shape Analysis 3.

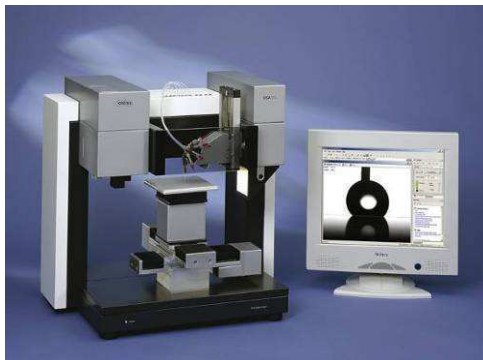


Figure 2 - 23 : Drop Shape A100 de Kruss

Nous utiliserons cette technique dans le chapitre 3 pour optimiser le traitement de surface d'un substrat d'ITO.

Méthode de la goutte pendante

Le Drop Shape A100 offre également la possibilité de mesurer la tension de surface de solutions grâce à la technique de la goutte pendante. Pour cela, il faut faire pendre une goutte à l'aide d'une seringue calibrée comme sur la Figure 2 - 24.

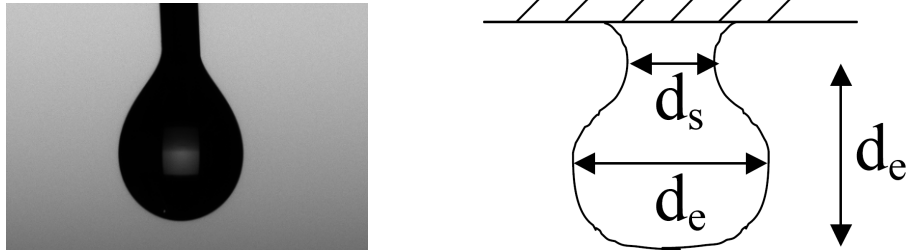


Figure 2 - 24 : Image de goutte pendante utilisée pour la mesure des tensions de surface et analyse de forme

La tension superficielle γ (N/m) est alors donnée par:

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g d_e}{H} \quad \text{Equation 2 - 4}$$

avec $\Delta \rho$ (kg.m⁻³) la différence de densité entre le liquide de la goutte et la phase environnante, g l'accélération de la pesanteur, d_e (m) le diamètre équatorial, H un facteur de forme tel que $1/H$ est fonction de $S = d_s/d_e$, où d_s est le diamètre mesuré à une distance d_e du bas de la goutte, Figure 2 - 24.

Par analyse de la forme de la goutte et connaissant la densité du liquide, le logiciel d'analyse de l'appareil remonte à sa tension de surface du liquide.

Les techniques de MEB, d'AFM ou de profilométries présentées dans les paragraphes précédents informent sur l'état d'une couche donnée après son dépôt. Il existe diverses méthodes pour observer la formation d'une couche in-situ c'est-à-dire pendant sa formation. Nous allons présenter maintenant deux d'entre elles, utilisées dans cette thèse lors du dépôt de nanocristaux par la méthode de Langmuir :

- le microscope à angle de Brewster
- le Grazing Incidence Small- Angle X-Ray Scattering (Diffusion des Rayons-X aux petits angles incidents ou GISAXS)

5. Le Microscope à Angle de Brewster

Le microscope à Angle de Brewster (ou BAM) est notamment utilisé en couplage avec la cuve de Langmuir pour observer la compression des particules à la surface de l'eau. Il est photographié en Figure 2 - 13, positionné juste au dessus de la cuve. Il est composé d'un détecteur CCD et d'un laser qui envoie une lumière polarisée p monochromatique à la surface de l'eau, à un angle d'incidence spécifique : l'angle de Brewster. A cet angle d'incidence, la surface de l'eau n'est pas réfléchissante pour un faisceau à cette longueur d'onde. L'angle de Brewster, à une longueur d'onde donnée, est obtenu par la formule $\alpha = \arctan\left(\frac{n_1}{n_2}\right) = 53^\circ$ dans notre cas, avec n_1 l'indice de réfraction de l'air et n_2 celui de l'eau.

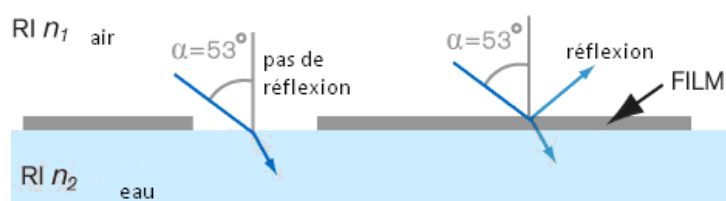


Figure 2 - 25: Principe de fonctionnement du Microscope à angle de Brewster

Lorsque le laser pointe l'eau uniquement, aucun faisceau n'est réfléchi, et le capteur ne reçoit aucun signal. Au contraire, si le laser pointe des particules ou un film, il y a réflexion du faisceau sur les particules et/ou par le film qui est alors détectée par le capteur, comme représenté en Figure 2 - 25. Le BAM permet donc de visualiser les films à la surface de l'eau par effet de contraste. Des images de films de Langmuir, obtenues grâce à cette technique, seront présentées dans les chapitres 4 et 5 de cette thèse.

6. Le GISAXS

Le Grazing Incidence Small- Angle X-Ray Scattering (GISAXS ou Diffusion des Rayons-X aux petits angles incidents en français) est une technique qui permet d'étudier la structure et l'organisation de matériaux avec une résolution allant de 1 à 100 nm. Un faisceau monochromatique de rayons X est envoyé à la surface de l'échantillon, avec un angle incident très faible. Certains photons se réfléchissent directement tandis que d'autres sont diffusés par des interactions inélastiques avec les atomes de l'échantillon. Un détecteur CCD permet de capter ces divers photons. En analysant les

clichés obtenus en fonction des angles de diffusion sur le capteur, la structure de l'échantillon peut être sondée.

La Figure 2 - 26 reprend la géométrie de la mesure et définit divers angles comme α et θ . Le vecteur de diffusion \mathbf{q} est défini comme $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ avec \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f les vecteurs d'onde incident et diffusé respectivement. Comme l'interaction est inélastique, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ et $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$.

L'intensité lumineuse $I(q)$ diffusée est proportionnelle au facteur de Vineyard $V(q_z)$, au facteur de structure $S(q_x)$ de la monocouche de nanocristaux et à un facteur de forme moyen $\bar{P}(q_x, q_z)$ du nanocristal ne dépendant que de sa géométrie :

$$I(q) \propto V(q_z) S(q_x) \bar{P}(q_x, q_z)$$

Ces 3 facteurs peuvent être également déterminés et sont explicités dans plusieurs références, notamment par A. T. Heitsch²⁴, ou encore G. Renaud²⁵.

Notre expérience de GISAXS a été réalisée sur la ligne ID10B à l'ESRF, en collaboration avec Oleg Konovalov, en charge de cette ligne, et avec Roberto Nervo, en post-doctorat sur la même ligne.

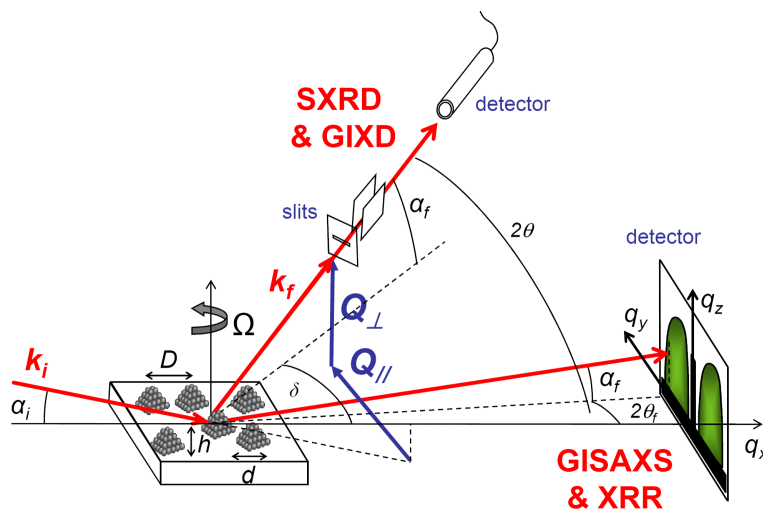


Figure 2 - 26 : Expérience de GISAXS et définition des différents angles mis en jeu pour l'analyse²⁵

7. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR) est une technique non-destructrice permettant de sonder un échantillon pour connaître sa composition chimique. Dans un FTIR, une gamme contrôlée de longueurs d'onde infrarouges est envoyée sur l'échantillon à analyser. Lorsque l'énergie reçue par l'échantillon correspond à l'énergie de vibration d'une molécule présente en son sein, un phénomène d'absorption apparaît. Grâce à diverses tables préétablies et à l'analyse des

spectres de longueurs d'ondes absorbées, il est possible de connaître de manière qualitative ou comparative la composition chimique des échantillons.

Cette technique nous a permis, nous le verrons plus tard, d'optimiser divers recuits et d'étudier les processus d'échanges de ligands à la surface des nanocristaux.

Dans nos expériences, nous avons utilisé un FTIR de la marque Bruker de type IFS 55, Figure 2 - 27.



Figure 2 - 27 : Le FTIR IFS 55 utilisé pendant cette thèse

B. Caractérisations électro-optiques

1. Les mesures I-V-L

La caractérisation électro-optique dite I-V-L est sans doute la caractérisation la plus répandue et la plus simple faite sur les sources lumineuses, et sur les OLEDs notamment. Il s'agit de mesurer conjointement le courant traversant la diode ainsi que la lumière émise par l'OLED lorsque l'on applique une tension aux bornes de celle-ci. Cette mesure permet aussi de déterminer le spectre de la lumière émise.

Au laboratoire, la mesure est faite selon le schéma de la Figure 2 - 28, grâce à une alimentation Keithley SMU2400 et à un spectrophotomètre Spectra Scan Photo-Research 650 focalisé sur la diode.

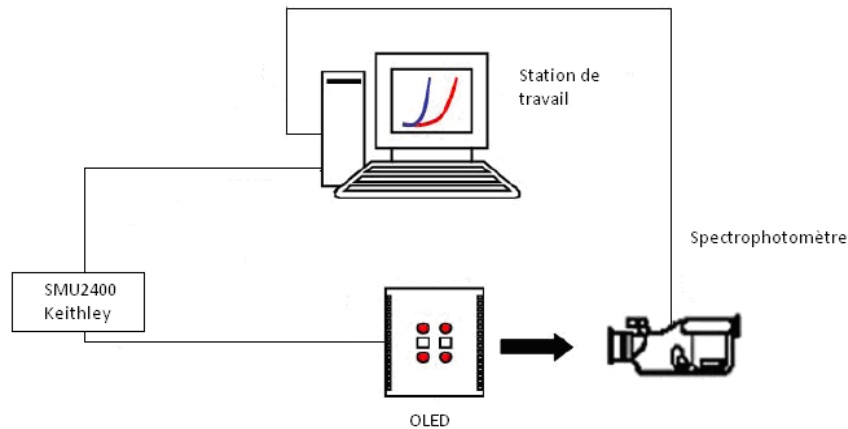


Figure 2 - 28 : Configuration de mesure I-V-L au laboratoire

Ces mesures, une fois traitées, permettent également de connaître les performances des OLEDs en termes de luminances et d'efficacités lumineuses.

2. Les caractérisations des photodétecteurs IR

Pour caractériser nos photodétecteurs proche infrarouge, un banc, composé des éléments suivants a été utilisé :

- une boîte noire isolant les dispositifs de la lumière ambiante,
- une table anti-vibration,
- une source lumineuse (OL 490 Agile Light Source) dont la gamme spectrale s'étend de 380 à 780 nm dans le visible et de 760 à 1600 nm dans le proche infrarouge, avec 5 nm de résolution spectrale.
- une alimentation Keithley 2636 de résolution 1fA

Cet équipement a été calibré à l'aide d'un puissance-mètre optique 2936-C et d'un énergie-mètre équipé d'une photodiode Si pour le visible et InGaAs pour l'infrarouge.

Grâce à ce banc, les données d'I-V (avec ou sans éclairement), ainsi que celles de rendement et de détectivité peuvent être collectées.

3. Les caractérisations des sources infrarouges

Pour caractériser les sources proches infrarouges, les mesures IV ont été effectuées avec les mêmes appareils que pour les sources visibles, tandis que les spectres d'émission ont eux été mesurés grâce à un appareil servant normalement à mesurer des spectres de photoluminescence dans l'infrarouge, un spectromètre Jobin-Yvon FL 322, équipé d'un détecteur Jobin-Yvon IR-320, Figure 2 - 29. Après avoir éteint la source d'excitation de l'appareil, nous avons utilisé seulement la partie détectrice de

l'appareil et nous avons branché nos dispositifs NIR dans la cuve à l'aide d'une alimentation standard, à différentes tensions de test.

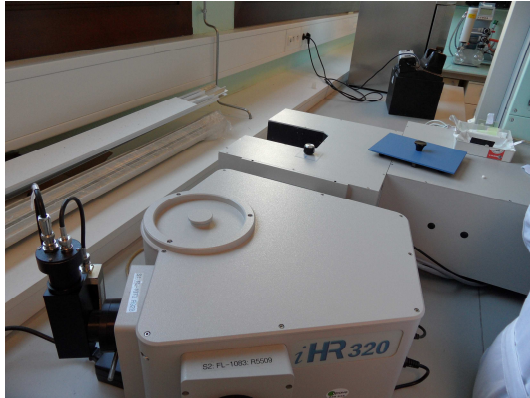


Figure 2 - 29 : Le spectromètre utilisé pour nos caractérisations

Conclusions générales du chapitre 2

Dans ce deuxième chapitre, nous nous sommes efforcés de présenter les différentes techniques de dépôt de couches minces ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse.

Pour les petites molécules, l'évaporation thermique est la voie standard, tandis que pour les polymères et les nanocristaux, des méthodes par voies liquides, moins répandues, sont mises en œuvre. Le dépôt des petites molécules est maintenant très bien maîtrisé d'un point de vue épaisseur et homogénéité. A contrario, celui par voie liquide reste plus délicat. Le choix des solvants est crucial car il ne faut pas endommager les sous-couches par un solvant trop agressif. Il faut aussi veiller aux conditions de séchage et de recuit, et étudier les conditions de dépôts pour maîtriser l'épaisseur et l'homogénéité de la couche déposée, sans quoi les performances du dispositif fabriqué seraient considérablement réduites.

Dans la littérature scientifique, plusieurs techniques de dépôt des QDs sont répertoriées, basées sur le spin coating, sur le jet d'encre ou sur du tamponnage. Elles présentent toutes des avantages divers mais aussi des inconvénients limitant une possible industrialisation.

Par ailleurs, pour développer des dispositifs toujours plus performants, différentes caractérisations sont possibles, à la fois morphologiques et électro-optiques. Les principales méthodes utilisées pendant cette thèse ont été décrites dans ce chapitre, certaines très communes comme le MEB ou la mesure IVL, d'autres moins répandues comme le GISAXS ou le BAM. Les données recueillies lors de ces études permettent de mieux comprendre le fonctionnement des dispositifs, de les comparer et de les améliorer.

Dans les prochains chapitres de cette thèse, les performances des dispositifs seront présentées et comparées. Nous verrons que selon le type de dépôt, elles peuvent différer. Plusieurs stratégies de dépôts des matériaux organiques et des QDs seront présentées et étudiées, dans l'objectif d'obtenir des QDLEDs toujours plus efficaces, plus homogènes et plus saturées d'un point de vue colorimétrique.

Références du chapitre 2

- (1) Thèse d'Abdelmalek AINSEBAA "Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques: Mécanismes aux interfaces, courant et lumière," 2010.
- (2) <http://www.inkcid.com/en/informacion.php>.
- (3) Vanmaekelbergh, D. *Nano Today* **2011**, 6, 419-437.
- (4) Di Meglio, J.-Marc *Techniques de l'ingénieur, référence J2130*.
- (5) Sun, Q.; Wang, Y. A.; Li, L. S.; Wang, D.; Zhu, T.; Xu, J.; Yang, C.; Li, Y. *Nature photonics* **2007**, 1, 717-722.
- (6) Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Onitsuka, O.; Rubner, M. F. *Applied Physics Letters* **1995**, 66, 1316.
- (7) Coe-Sullivan, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M.; Bulović, V. *Nature* **2002**, 420, 3-6.
- (8) Coe-sullivan, S.; Woo, W.-keung; Steckel, J. S.; Bawendi, M.; Bulovi, V. *Organic Electronics* **2003**, 4, 123-130.
- (9) Coe-Sullivan, S.; Steckel, J. S.; Woo, W. K.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 1117-1124.
- (10) Kim, L.; Anikeeva, P. O.; Coe-Sullivan, S. A.; Steckel, J. S.; Bawendi, M. G.; Bulović, V.; Bulović, V. *Nano Letters* **2008**, 8, 4513-4517.
- (11) Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. *Analytical chemistry* **2003**, 75, 6544-54.
- (12) Rizzo, A.; Mazzeo, M.; Palumbo, M.; Lerario, G.; D'Amone, S.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Advanced Materials* **2008**, 20, 1886-1891.
- (13) Gopal, A.; Hoshino, K.; Kim, S.; Zhang, X. *Nanotechnology* **2009**, 20.
- (14) Yan, X.; Yao, J.; Lu, G.; Chen, X.; Zhang, K.; Yang, B. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 10510-1.
- (15) Kim, T.-ho; Cho, K.-sang; Lee, E. K.; Lee, S. J.; Chae, J.; Kim, J. W.; Kim, D. H.; Kwon, J.-yeon; Amaratunga, G.; Lee, S. Y.; Choi, B. L.; Kuk, Y.; Kim, J. M.; Kim, K. *Nature photonics* **2011**, 5, 176-182.
- (16) Haverinen, H. M.; Myllyla, R. A.; Jabbour, G. E. *Applied Physics Letters* **2009**, 94.
- (17) Wood, V.; Panzer, M. J.; Chen, J.; Bradley, M. S.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. *Advanced Materials* **2009**, 21, 2151-2155.

- (18) Dabbousi, B. O.; Murray, C. B.; Rubner, M. F.; Bawendi, M. G. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 216-219.
- (19) Justo, Y.; Moreels, I.; Lambert, K.; Hens, Z. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 295606.
- (20) Burrows, P. E.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Sapochak, L. S.; Mccarty, D. M. *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 2922-2924.
- (21) d'après le site
http://www.cea.fr/technologies/les_microscopes/le_microscope_electronique_a_balayage_meb.
- (22) d'après le site <http://www.mssmat.ecp.fr/Principe-du-microscope-a-balayage>,513.
- (23) d'après le site <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfyskem-web/instrumentation/afm.shtml>.
- (24) Heitsch, A. T.; Patel, R. N.; Goodfellow, B. W.; Smilgies, D.-M.; Korgel, B. A. *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*, 14427-14432.
- (25) Renaud, G.; Lazzari, R.; Leroy, F. *Surface Science Reports* **2009**, *64*, 255-380.

Chapitre 3

Développement de QDLEDs par voie liquide

Introduction	93
I. Développement de sources OLEDs hybrides par voie liquide.....	94
A. Choix des polymères organiques et design de l'empilement	94
1. Le pedot:pss	94
2. Le poly-TPD	95
3. L'empilement final	96
B. Etude du traitement de surface de l'ITO.....	98
1. Traitement de surface de l'ITO	99
2. Optimisation des paramètres de traitement de surface de l'ITO	100
C. Optimisation des paramètres de dépôts des polymères	103
1. Dépôt de pedot:pss par spin coating	103
2. Dépôt de pedot:pss par jet d'encre	104
3. Dépôt de poly-TPD par spin coating	112
D. Comparatif des performances des OLEDs hybrides	112
1. Dispositifs avec une seule couche de polymère	112
2. Dispositifs hybrides avec 2 couches de polymères.....	117
II. Développement de QDLEDs par voie liquide	119
A. Comparaison des méthodes de dépôt des QDs	120
1. Le spin coating des QDs	120
2. Le jet d'encre des QDs	121
3. Le stamping.....	122
B. Comparaison des dispositifs QDLEDs réalisés à partir de ces diverses méthodes de dépôt des QDs.....	126
1. Comparatif visuel des QDLEDs développées par voie liquide	126
2. Comparatifs des performances des QDLEDs développées par voie liquide	127
Conclusions générales du chapitre 3.....	132
Références du chapitre 3	133

Introduction

Dans les 2 premiers chapitres de cette thèse, nous avons introduit les bases théoriques nécessaires à la bonne compréhension de ce document. Dès à présent, nous allons présenter les expériences et résultats pratiques obtenus pendant ces 3 ans.

Pour réaliser des dispositifs à base de nanocristaux colloïdaux, nous avons très vite été confrontés au problème très concret du dépôt des QDs. Vendus dans le commerce sous forme de poudre, ils doivent être dilués dans un solvant approprié, en prenant en compte leur nature chimique et le type de ligands qui les entoure. Le fait de solubiliser les QDs est à la fois une chance et une difficulté pour nous. En effet, en solution, toutes les techniques de dépôts bas-coût en voie liquide sont accessibles comme le spin-coating ou le jet d'encre. Ce sont des techniques relativement simples à mettre en œuvre mais qui comportent des inconvénients:

- problèmes de gaspillage de matériaux et donc de coûts notamment pour le spin-coating
- problèmes de compatibilité des solvants avec les couches pré-déposées
- problèmes d'homogénéité

Au laboratoire LCV, la majorité des OLEDs sont développées par évaporation de petites molécules car elles sont plus étudiées, et souvent plus performantes et fiables que les polymères. Il y a 3 ans, il nous a semblé difficile de déposer directement nos QDs directement sur des couches évaporées de petites molécules, car ces couches se seraient dissoutes suite à l'action du solvant des QDs, détruisant ainsi les propriétés électro-optiques des dispositifs.

Dans un premier temps, nous avons donc adopté la stratégie suivante: développer des OLEDs hybrides à base de polymères, pour les couches d'injection et de transport des trous, et à base de petites molécules évaporées relatives au transport et injection d'électrons. En travaillant étape par étape c'est-à-dire couche par couche, l'idée initiale est de remonter à la couche d'émission et donc de remplacer les petites molécules émissives par nos QDs. L'empilement visé au début de cette thèse est donc le suivant :

ITO/polymère HIL/polymère HTL/QDs/ petites molécules ETL /petites molécules EIL/Ag

Dans ce chapitre, nous allons donc étudier les différentes étapes d'optimisation pour la réalisation de cette architecture sur wafer de 200mm. Nous verrons que le fait de travailler sur ce type de wafer et non pas sur des petits échantillons individuels nous compliquera la tâche.

I. Développement de sources OLEDs hybrides par voie liquide

A. Choix des polymères organiques et design de l'empilement

Pour suivre la stratégie visée, le choix de l'empilement à développer est crucial. Il s'agit de permettre le transport des trous par des couches de polymères et des électrons par des couches de petites molécules. Voici les propriétés des matériaux retenus.

1. Le pedot:pss

Ce produit est un mélange de deux polymères : le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (pedot) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (pss), Figure 3 - 1. Une fraction des atomes de soufre du pedot est protonée et porte une charge positive. Les molécules de pss se localisent autour du pedot par interaction ionique. Le pedot est généralement insoluble dans la plupart des solvants, mais accompagné du pss, il devient soluble dans l'eau. Ce produit, déposé en couche mince (environ 100 nm), est transparent à 90% dans la gamme de longueur d'onde du visible.

Le pedot:pss est un polymère conjugué dopé et conducteur, avec un niveau de Fermi communément évalué entre 5 et 5,2 eV. Pour les OLEDs, il est utilisé comme injecteur de trous. C'est un produit très répandu dans la littérature des OLED et QDLED^{1 2}. De nombreuses études sont faites pour augmenter sa conductivité électrique, notamment à l'aide de divers solvants comme l'éthylène Glycol ou le DMSO^{3 4 5 6}. En effet, à l'état de l'art, celle-ci devient proche de celle des métaux, de l'ordre de 1000 S/cm². Le pedot:pss est de fait en voie de devenir une alternative sérieuse à l'oxyde d'indium-étain (ou ITO). L'ITO est en effet l'électrode transparente et conductrice la plus répandue dans le domaine de l'optoélectronique mais elle présente des inconvénients de prix, de rareté de l'indium, de diffusion dans les matériaux adjacents et sa transparence chute dans le proche-infrarouge. Le pedot:pss pourrait donc remplacer ce matériau à terme.

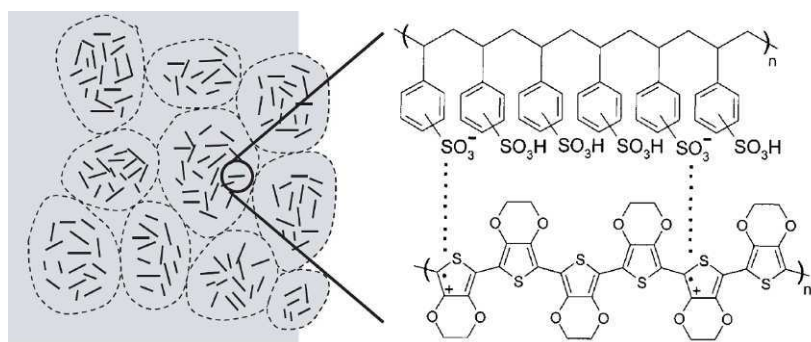


Figure 3 - 1 : Structure chimique du pedot:pss

Selon les modes de dépôts et les applications, nous avons utilisé deux types de pedot:pss (commercialisé par Clevios⁷), dont les propriétés sont données dans le Tableau 3 - 1 suivant :

	pedot:pss Clevios P jet UA	pedot:pss Clevios AL 40 83
Spécificité	Spécialement formulé pour le jet d'encre	Classique pour les OLEDs
Ratio pedot:pss (en masse)	1:6	1:6
Viscosité	12mPa.s	5-12mPa.s
Travail de sortie	5.0 – 5.2ev	5.0 – 5.2ev
Concentration/ Solvent	<1% Eau+8-10%IPA	<1% Eau
Résistivité	500-7000 Ohm.cm	500-5000 Ohm.cm

Tableau 3 - 1 : Propriétés des différents pedot:pss utilisés dans cette étude

2. Le poly-TPD

Le poly(N,N-bis(4-butylphenyl)-N,N-bis(phenyl)benzidine) ou poly-TPD est un polymère semiconducteur couramment utilisé comme transporteur de trous dans les OLEDs et les QDLEDs^{8 9 10}. Ses niveaux HOMO/LUMO sont respectivement 5.2 eV et 2.3eV. Ils permettent une bonne injection des trous venant de l'ITO tout en bloquant les électrons venant de la cathode. La structure chimique de son monomère est donnée Figure 3 - 2.

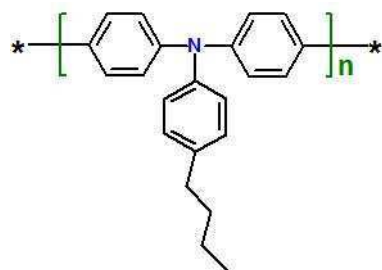


Figure 3 - 2 : Structure chimique du poly-TPD

Nous avons acheté notre poly-TPD sous forme de poudre chez American Dye Source, sous la référence ADS254 BE. Le fournisseur conseille d'utiliser du chloroforme, du tétrahydrofurane ou du toluène chaud comme solvant du poly-TPD. Nous verrons par la suite leur influence sur le mode de dépôt du poly-TPD.

3. L'empilement final

Considérations énergétiques

Dans cette étude préliminaire, nous avons donc choisi de travailler avec deux polymères, le pedot:pss et le poly-TPD, déposés par voie liquide. Ensuite, le reste de l'empilement de l'OLED est évaporé. Le matériau émetteur est un vert fluorescent de chez Merck, le SEG 003 ou 005. Il est utilisé comme dopant dans une matrice de SMB-013. Le matériau de transport d'électron est en général du tris(8-hydroxy-quinoline) aluminum (ou AlQ_3 , Figure 3 - 3), matériau très répandu et utilisé dans les toutes premières OLEDs de Kodak ¹¹. Enfin pour l'injection des électrons, nous utilisons du 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen, Figure 3 - 3) dopé. La cathode est constituée d'un film d'argent épais (environ 100nm). Le dispositif émet à travers le substrat de verre, en mode « bottom emission ».

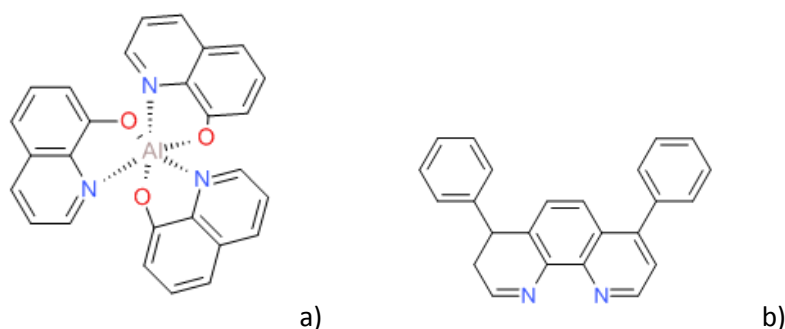


Figure 3 - 3: Structure chimique de l' AlQ_3 (a) et du Bphen (b)

Le schéma énergétique des dispositifs hybrides développés au LCV est représenté Figure 3 - 4. Pour rappel, le but de cette étude est de valider l'efficacité des deux couches de polymères dans un premier temps, pour ensuite remplacer la couche émettrice par nos QDs dans un second temps. Ce schéma montre que l'alignement des niveaux HOMO/LUMO est à priori adéquat et devrait permettre d'obtenir une émission à une faible tension de seuil.

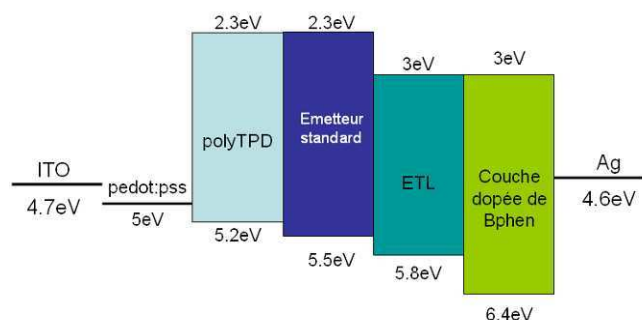


Figure 3 - 4: Schéma énergétique de l'architecture hybride choisie

Par ailleurs, nous allons travailler sur des wafers de verre-ITO de 200mm, comme signalé dans le chapitre 2. Ces véhicules de test comportent chacun 12 types de dispositifs, de surface comprise entre 0.1cm² à 4cm², Figure 3 - 5. Le fait de travailler à cette échelle implique de nombreuses complications que nous évoquerons.

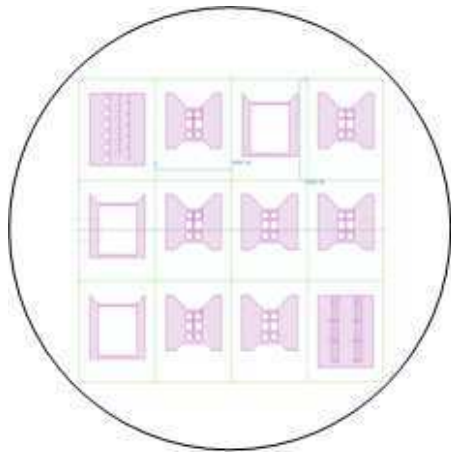


Figure 3 - 5 : Design de notre véhicule de test sur un wafer de 200mm de diamètre

Calculs de cavité optique

Le choix des épaisseurs des différentes couches s'est fait en fonction de trois paramètres :

- les calculs optiques (avec le logiciel SETFOS notamment)
- les longueurs de diffusion des porteurs de charges dans les matériaux
- l'équilibre des charges

Dans notre cas, la cavité optique est en fait réglée assez grossièrement car nous travaillons avec des OLEDs en *bottom émission*, c'est-à-dire que la lumière de notre dispositif est émise à travers le substrat de verre ITO. En *top émission* le réglage des épaisseurs doit être beaucoup plus fin car la lumière sort par l'électrode fine d'argent et qu'il faut contrôler la position des nœuds et ventre du champ électrique interne. Grâce à la modélisation optique qui utilise dans ces calculs les indices n et k des matériaux organiques de l'empilement, nous avons pu optimiser les épaisseurs à déposer, notamment celles de pedot:pss et de Bphen dopé, Figure 3 - 6. Pour ces calculs, nous avons fixé l'épaisseur de poly-TPD à 35nm car c'est l'épaisseur minimale atteignable avec notre tournette. La simulation optique montre qu'une épaisseur de 30nm de Bphen dopé, couplée avec du pedot:pss d'épaisseur comprise entre 30 et 100nm, maximisera la luminance du signal émis.

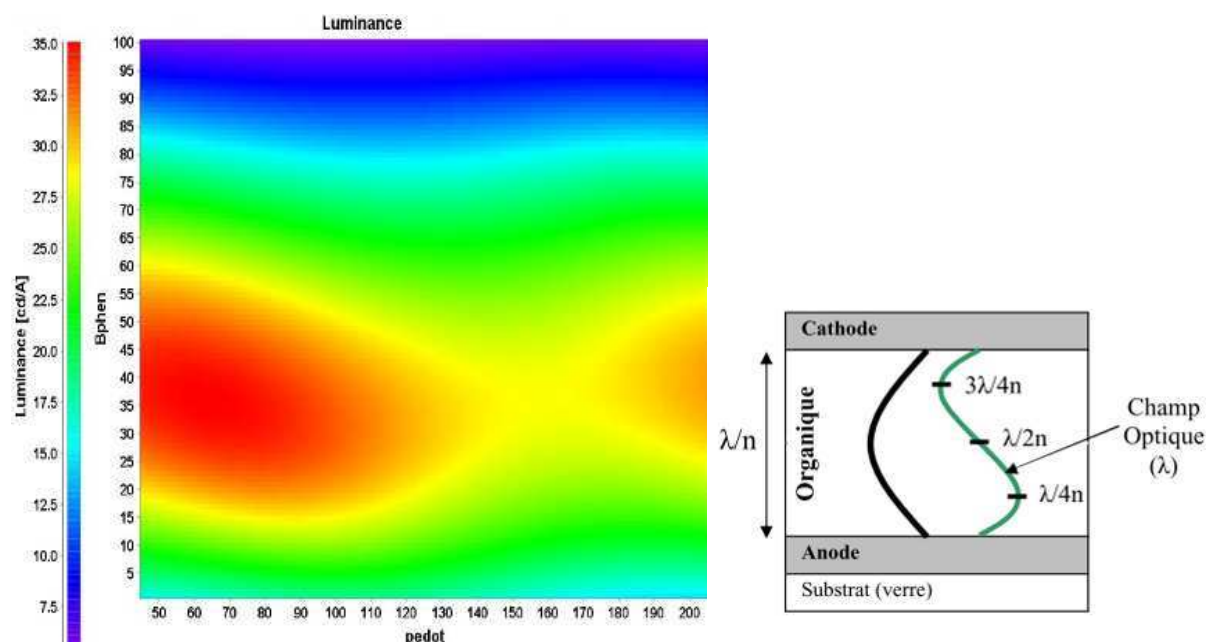


Figure 3 - 6 : Optimisation des épaisseurs de pedot:pss et de Bphen (à gauche) et effet de microcavité ¹² (à droite)

Un calcul rapide d'épaisseur peut être effectué à partir de la formule suivante :

$$\text{Épaisseur totale de l'empilement OLED} = \frac{k\lambda}{4n} \quad \text{Equation 3 - 1}$$

avec k un nombre impair, λ la longueur d'onde émise et n l'indice moyen du milieu (en général 1.7 pour les organiques). Cette formule provient de l'idée qu'il faut que le ventre du champ optique soit placé au niveau de l'électrode transparente d'ITO pour que le signal émis puisse sortir de la cavité optique. La zone de recombinaison doit être située en $\lambda/4n$ ou $3\lambda/4n$ pour que le signal soit maximal ¹², comme représenté Figure 3 - 6. Il faut en fait respecter les conditions d'interférences constructives pour maximiser l'intensité émise par le dispositif.

B. Etude du traitement de surface de l'ITO

Lors de la phase de fabrication des OLEDs, le dépôt de couches actives sur un substrat peut se faire de plusieurs manières, par évaporation pour les petites molécules et par voie liquide (spin coating, jet d'encre, sérigraphie etc...) pour les polymères. Ces différentes techniques de dépôt nécessitent un traitement de surface des substrats au préalable, afin d'obtenir une meilleure adhésion des couches sur ces derniers et de réduire les défauts aux interfaces. Ces traitements de surface facilitent l'étalement des solutions à déposer et permettent de nettoyer la surface des organiques restants après le nettoyage standard des substrats. Pour le dépôt par voie liquide, il est possible de caractériser le paramètre de mouillabilité des solutions de polymère grâce à une mesure de l'angle

de la tangente au point de contact du profil d'une goutte avec la surface du substrat. La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.

Le but de notre étude est donc ici de caractériser l'efficacité de nos traitements de surface (UV ozone, plasma O₂) sur nos substrats d'ITO. L'étude est faite avec de l'eau car nous allons travailler ensuite avec du PEDOT:PSS en solution, composé à plus de 95% d'eau.

1. Traitement de surface de l'ITO

La mouillabilité d'un liquide sur une surface donnée dépend de plusieurs paramètres. Côté surface, le type de molécules adsorbées à l'interface surface/air peut entrer en jeu. Un paramètre permet de caractériser l'aptitude d'une surface à permettre l'étalement d'un liquide : son énergie de surface.

Côté liquide, le paramètre clé en jeu est sa tension de surface. La tension de surface tend à diminuer le nombre de molécule à la surface. Pour obtenir une bonne mouillabilité, il faut que l'énergie de surface du substrat soit plus grande que la tension de surface du liquide.

De ce fait, plusieurs voies sont possibles pour augmenter la mouillabilité d'un liquide sur une surface. Il est possible d'ajouter aux liquides des tensioactifs qui vont abaisser leur tension de surface. Dans notre cas, il faut savoir que tout ajout d'éléments dans les couches peut réduire l'efficacité du dispositif en piégeant les porteurs.

Une seconde voie possible passe par le traitement de la surface des substrats par plasma ou UV ozone. Ces techniques permettent de nettoyer et d'activer les surfaces par l'introduction de nouveaux groupements fonctionnels. En effet, comme l'indique la Figure 3 - 7, il peut exister sur les substrats des polluants organiques qui, par leurs longues chaînes carbonées hydrophobes, réduisent la mouillabilité des surfaces. Un traitement par plasma O₂ ou par UV ozone permet d'hydroxyler les surfaces c'est-à-dire de briser les chaînes carbonées et de les remplacer par des groupements hydroxyles -OH. Ces groupements hydroxyles, grâce à leur polarisation, vont favoriser les liaisons hydrogène avec l'eau et donc, de ce fait, améliorer significativement la mouillabilité de l'eau sur le substrat. Si le liquide à déposer n'est pas composé d'un solvant hydrophile, il faudra alors réfléchir à d'autres types de traitement de mouillabilité.

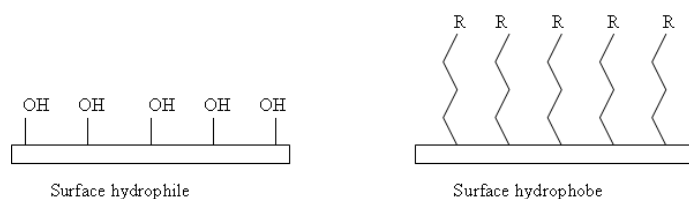


Figure 3 - 7 : Adsorption de molécules hydrophiles ou hydrophobes à la surface du substrat

2. Optimisation des paramètres de traitement de surface de l'ITO

Nous avons eu la possibilité de tester 2 types de traitements différents, le plasma O_2 et l'UV ozone. Le plasma O_2 est réalisé dans la chambre PT de la SUNIC 1, et l'UV ozone est effectué par un UVO-CLEANER Model 144AX.

Traitement par plasma O_2

Un plasma est un gaz partiellement ionisé composé d'un nombre égal de charges positives et négatives, et d'un nombre distinct de molécules neutres non ionisées. Un plasma peut se créer sous vide partiel, lorsqu'une décharge électrique transfère au gaz une énergie suffisante. Une décharge est une conversion de l'énergie électrique en énergie cinétique, puis en énergie d'excitation et d'ionisation des atomes et des molécules. L'énergie cinétique est transférée aux atomes et aux molécules ionisées.

Dans notre cas, le plasma O_2 est fortement oxydant et les substances organiques présentes à la surface des substrats se combinent avec l'oxygène d'une façon comparable à la combustion.

Il y a rupture de chaîne par oxydation et formation de chaînes moléculaires plus courtes, des radicaux libres, susceptibles d'être éjectés de la surface. Le plasma O_2 permet donc de nettoyer les substrats des polluants organiques, tout en fonctionnalisant les surfaces pour augmenter leur mouillabilité.

Traitement par UV ozone

Tout comme le plasma O_2 , l'UV ozone permet de nettoyer et de fonctionnaliser les surfaces des substrats. Ce système est basé sur l'interaction d'une source de radiations UV et d'un flux de dioxygène. D'un côté, la lumière UV est absorbée par les polluants organiques et vient briser les chaînes carbonées. D'un autre côté, l'ozone O_3 , créé par réaction du dioxygène avec les radiations UV, est fortement instable et réagit vivement avec les polluants présents à la surface des substrats.

Ce traitement provoque une désorption des polluants organiques, très absorbants dans l'UV, en les transformant en gaz volatils, de H_2O et CO_2 , notamment.

Efficacité et comparaison des deux traitements

Sans traitement, l'angle de contact ITO/goutte d'eau est de 63° , la surface d'ITO est donc faiblement hydrophile.

Figure 3 - 8 nous présentons les résultats de mesure d'angle de goutte de l'eau en fonction du temps de traitement par UV ou par plasma O_2 .

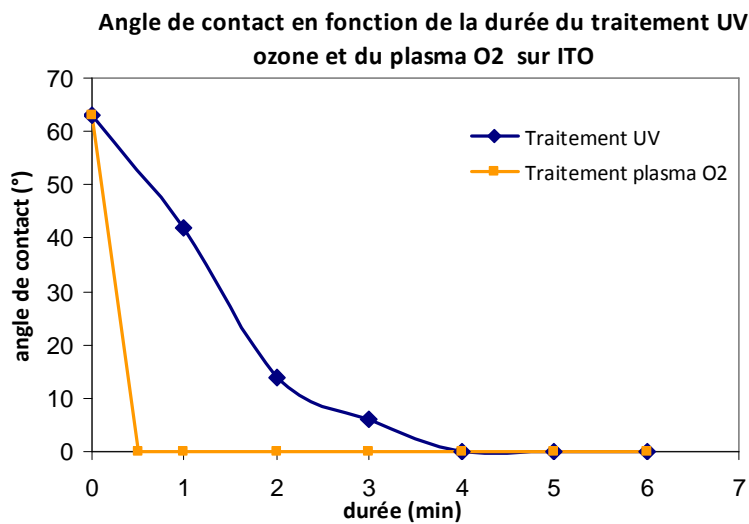


Figure 3 - 8 : Angle de contact de l'eau en fonction de la durée du traitement UV et du flash O_2 sur l'ITO

Traitement par UV ozone

Pour des traitements de plus de 3 minutes, on obtient un mouillage complet des gouttes d'eau sur l'ITO (Figure 3 - 8).

Traitement par plasma O_2

Nous avons utilisé les paramètres suivants :

- Débit O_2 : 100sccm
- Pression : 150mTorr
- Puissance : 160 Watt
- Temps : de 30s à 180s.

Le plasma oxygène est très efficace dès 30 s de traitement à 160 Watt. Le mouillage est donc complet pour des durées de traitement de 30 s et plus.

Efficacité des traitements sur le pedot:pss

Afin de vérifier la mouillabilité du pedot:pss sur l'ITO traité, et ainsi confirmer les essais faits avec des gouttes d'eau, nous avons mesuré l'angle de goutte du pedot:pss sur des substrats d'ITO traités ou non.

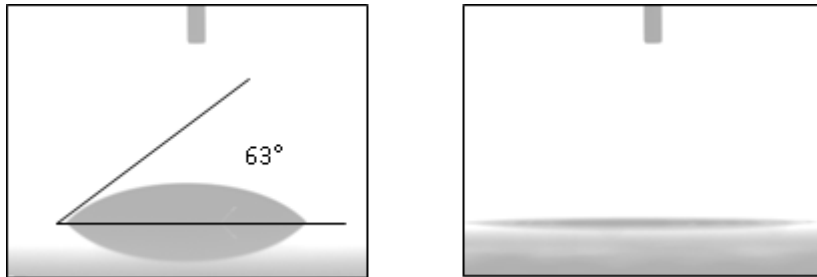


Figure 3 - 9 : PEDOT:PSS sur ITO sans traitement (à gauche) et après traitement O₂ (à droite)

La Figure 3 - 9 démontre l'efficacité du traitement. Après traitement O₂, l'ITO devient fortement hydrophile. Lorsque nos traitements sont efficaces avec l'eau, ils le sont donc aussi avec le pedot:pss en solution aqueuse.

Par ailleurs, une étude par profilométrie mécanique et optique montre que le traitement O₂ aide à l'étalement des gouttes de pedot:pss, Figure 3 - 10.

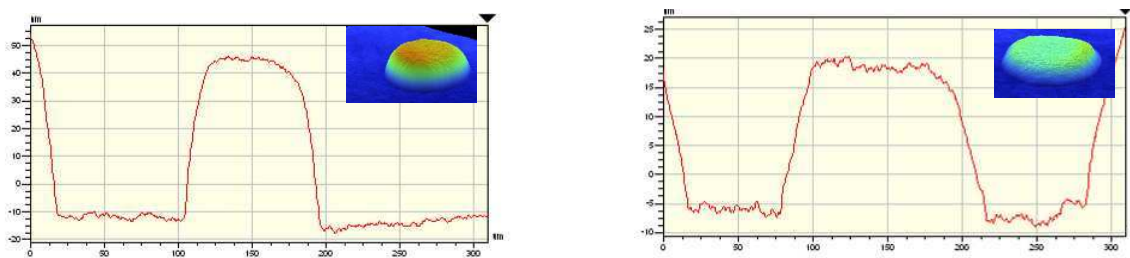


Figure 3 - 10 : Efficacité du traitement O₂ sur l'étalement des gouttes de pedot:pss déposées par jet d'encre

À gauche : goutte de diamètre de spat 100 µm et d'épaisseur 55 nm, sans flash O₂

À droite : goutte de diamètre de spat 140 µm et d'épaisseur 25 nm, avec flash O₂

Dans la suite du projet, nous utiliserons majoritairement le traitement par flash O₂, plus efficace et plus rapide. La durée du traitement sera en général de 30 secondes à 1 minute à 265W, selon l'épaisseur initiale de résine présente sur le véhicule de test.

C. Optimisation des paramètres de dépôts des polymères

1. Dépôt de pedot:pss par spin coating

Dans un premier temps, nous avons choisi de déposer sur l'ensemble de la plaque le pedot:pss Al 4083 par spin coating. La formulation Al 4083 est très communément utilisée dans la littérature OLED. C'est celle qui permet d'obtenir une bonne injection de trous tout en évitant les problèmes d'interférences entre les pixels apparaissant avec les formulations plus conductrices. La viscosité de cette formulation est comprise entre 5 et 12 cP et sa résistivité électrique est comprise entre 50 et 5000 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Après un traitement flash O_2 du type de celui présenté dans la partie B, les premiers essais de spin coating ont montré la nécessité de filtrer le pedot:pss avant dépôt avec un filtre particulaire de 0,2 μm en nylon. Ensuite, en fixant le temps de rotation à 60 s et l'accélération à 3000 rpm/s, nous avons obtenu la *spin curve* suivante, Figure 3 - 11 . Les mesures d'épaisseurs ont été effectuées avec un ellipsomètre UV1050, les indices n et k du pedot:pss utilisés étant donnés par le fabricant. Après dépôt, le pedot:pss a été recuit entre 100 et 130°C pendant 30 minutes et sous atmosphère inerte d'azote dans une étuve.

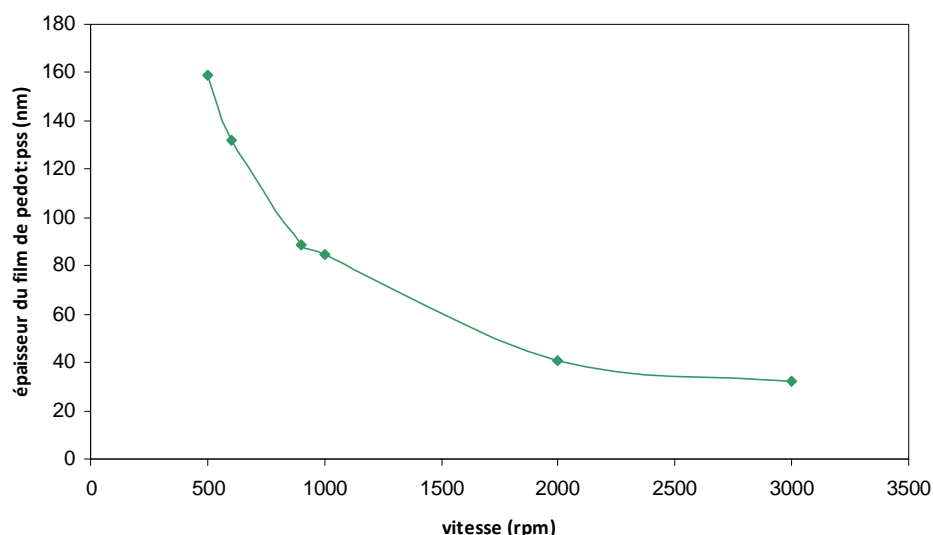


Figure 3 - 11 : Epaisseur de pedot:pss en fonction de la vitesse de rotation

Les dépôts obtenus avec ces conditions de rotation sont homogènes et présentent peu de défauts. Ce sont les conditions que nous utiliserons par la suite.

Il est cependant à noter que, malgré la relative simplicité de cette méthode, il y a toujours beaucoup de perte de matériau.

2. Dépôt de pedot:pss par jet d'encre

Optimisation de la formulation du pedot:pss pour permettre une bonne éjection

Afin de s'affranchir des inconvénients du spin coating, nous avons voulu travailler sur le dépôt par jet d'encre du pedot:pss, méthode limitant les pertes et permettant la création directe de motifs. Les premières impressions ont été faites à partir du pedot:pss pur (CLEVIOS P JET UA). Ce produit commercial a été formulé pour être déposé par impression jet d'encre. Sa viscosité est d'environ 12 cP et sa conductivité électrique est comprise entre 0,2 mS/cm et 2 mS/cm. Il est dissous dans l'eau dans un rapport pedot:pss/eau de 1:6 en poids. Cette formulation est assez proche de celle de l'Al 4083, des additifs ont simplement été ajoutés pour optimiser l'impression.

Les premiers essais d'impressions du pedot:pss pur ont montré que les buses de la tête d'impression se bouchent très facilement et ce malgré une filtration préalable de la solution par un filtre à 0,2 μ m. Cette encre de départ semble donc peu compatible avec nos têtes d'impression Dimatix, et les dépôts obtenus sont de mauvaise qualité. C'est un problème pour nos dispositifs car il nous faut obtenir des surfaces homogènes et très peu rugueuses afin d'optimiser le transport des porteurs dans les différentes couches. Nous avons donc cherché à optimiser les caractéristiques du produit, par l'ajout de solvants notamment.

Optimisation de la viscosité

Tout d'abord, nous avons décidé de travailler sur le problème du bouchage des buses. Si l'encre n'est pas éjectée correctement, aucun dépôt correct n'est possible. Les données livrées avec la DIMATIX DMP 2800 précisent les caractéristiques rhéologiques des fluides pour l'obtention d'un dépôt homogène par jet d'encre :

- Viscosité : 10 à 12 cP à la température de jet
- Tension de surface : 28-33 dynes/cm à la température de jet
- Faible volatilité : température d'ébullition supérieure à 100°C privilégiée
- Densité supérieure à 1
- Filtration à 0,2 μ m

Les mesures faites par le fournisseur du produit donnent la viscosité du CLEVIOS P JET UA comme étant comprise entre 5 et 11 cP. Nos mesures à température ambiante confirment cette valeur : 7 cP. Cela reste toutefois un peu faible pour un fonctionnement optimal avec la Dimatix.

Nous avons donc cherché à optimiser la viscosité de la solution en ajoutant un pourcentage en volume de deux solvants : l'éthylène glycol (EG) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Le choix de ces solvants n'est pas anodin car ils sont connus pour augmenter la conductivité parallèle des dépôts de pedot:pss. Le pourcentage de 5% en volume est celui généralement reconnu dans la littérature pour optimiser la conductivité du pedot:pss ⁴.

La viscosité de l'EG pur est d'environ 16 cP et celle du DMSO est autour de 2 cP. L'évolution de la viscosité des différents mélanges en fonction de la température, Figure 3 - 12, montre que la température de l'encre est un paramètre important pour contrôler la viscosité, qu'il est possible de faire évoluer sur la Dimatix (entre 25 et 70°C). Les mesures ont été faites à l'aide d'un viscosimètre Brookfield à cones plans.

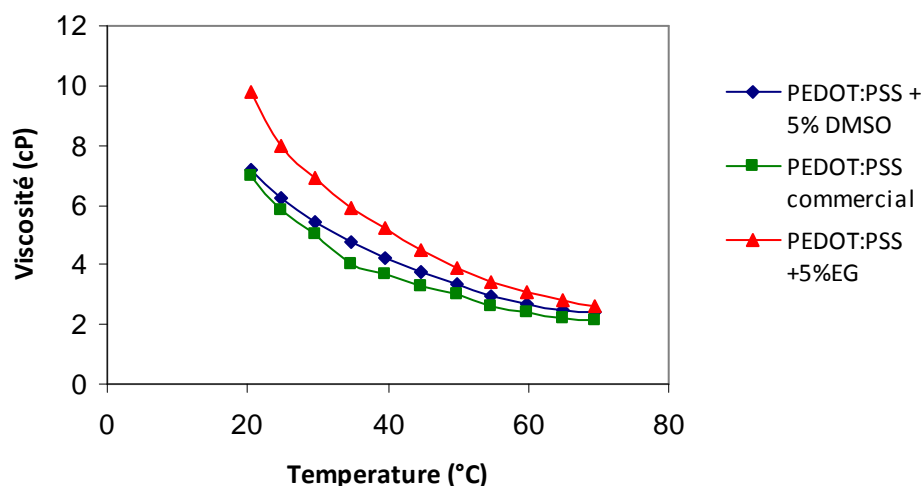


Figure 3 - 12 : Viscosité de différents mélanges en fonction de leur température

Le mélange pedot:pss et 5% en volume d'éthylène glycol paraît être celui qui permet d'optimiser la viscosité de la solution à déposer par jet d'encre, à température ambiante.

Un test d'impression à la Dimatix de cette nouvelle formulation montre que les buses se bouchent moins rapidement mais que la formulation n'est pas encore idéale car quelques gouttes sont parfois déviées, ce qui indique la présence de petits agrégats au niveau des buses.

Optimisation de la tension de surface

Pour optimiser notre formulation de pedot:pss et permettre une meilleure éjection, l'influence de la tension de surface de l'encre a également été étudiée. Sur le site internet de Clevios, l'ajout de quelques pourcents en volume de tensioactifs (Surfynol et Dynol notamment) est conseillé. Ces

tensioactifs (appelés aussi surfactants) permettent d'abaisser la tension de surface des solutions et empêchent donc l'agrégation des particules au niveau des buses.

Un test rapide d'impression avec différents pourcentages volumiques de ces deux tensioactifs nous a démontré leur utilité à ce niveau. La durée de vie des têtes d'impression est passée de quelques heures (sans arrêt d'impression) à quelques jours (avec arrêt de la machine la nuit).

Une observation au microscope a cependant montré une nette différence entre les deux tensioactifs : pour un même pourcentage volumique, les dépôts faits avec le dynol présentent beaucoup plus de bulles d'air. C'est donc le surfynol qui a été utilisé pour le reste de l'étude.

Pour quantifier l'efficacité de ce tensioactif, nous avons mesuré la tension de surface de différentes formulations à l'aide du Digidrop présenté dans le chapitre 2. La méthode de la goutte pendante a été utilisée.

	Eau	Ethylène Glycol pur (EG)	pedot :pss CLEVIOS P JET UA	Notre formulation finale: pedot:pss CLEVIOS P JET UA +5% EG+0.5%surfynol
Tension de surface mesurée (mN/m)	70.5	46.5	28	24

Tableau 3 - 2 : Tension superficielle de divers mélanges

La tension de surface de notre formulation finale est un peu faible par rapport aux conseils donnés par Dimatix (24 mN/m au lieu de 28-33mN/m). Cependant, en pratique, cette formulation permet d'obtenir de très belles gouttes, non déviées, avec des buses qui se bouchent beaucoup moins rapidement. Les photos Figure 3 - 13 présentent les gouttes formées grâce à cette formulation. Celles-ci sont de bonne qualité.

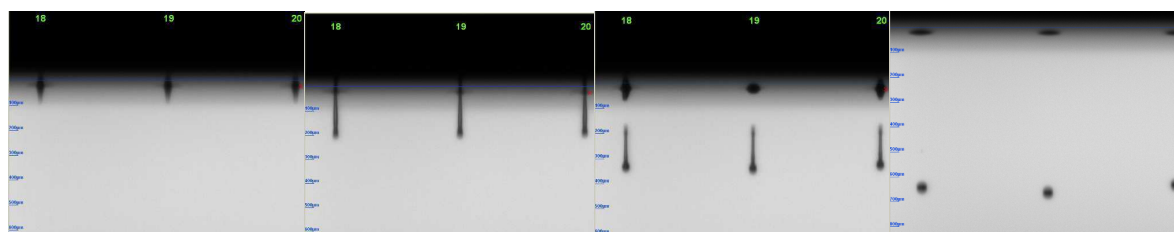


Figure 3 - 13 : Les étapes de formation de nos gouttes : expulsion par le piézoélectrique, formation d'un filament, décrochement du filament et enfin formation d'une belle goutte sphérique

Optimisation de l'homogénéité de surface des couches

Dans une première étape, la formulation de l'encre a été travaillée pour améliorer la qualité des gouttes éjectées. Nous allons maintenant optimiser l'homogénéité des couches déposées avec cette formulation.

Le mélange de solvants

Après dépôt par jet d'encre du pedot:pss, il est nécessaire de faire évaporer les solvants pour stabiliser la couche. Typiquement, ce recuit se fait à 100°C, pendant 30 minutes. On observe de façon systématique une inhomogénéité des surfaces recuites, avec les solutions de pedot:pss pur. Les surfaces ne sont plus parfaitement planes, mais présentent une sorte de gondolement, comme en Figure 3 - 14. Ce phénomène porte l'appellation « coffee stain effect ».

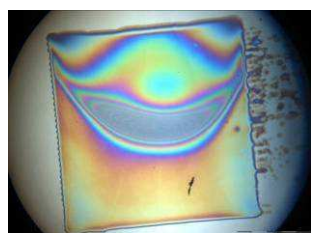


Figure 3 - 14 : Exemple d'hétérogénéité observée lors du recuit

Cet effet a été décrit et expliqué pour la première fois par Deegan et ses collaborateurs ¹³. Lorsqu'une goutte d'un liquide contenant des particules solides est déposée pour sécher, le dépôt obtenu n'est pas uniforme. Cet effet est illustré en Figure 3 - 15 où l'on observe nettement que les bords de la goutte présentent une concentration élevée en soluté plus importante qu'au centre. D'après Deegan, ces anneaux se forment pour 3 raisons :

- la ligne de contact ne peut pas bouger
- le solvant s'évapore
- l'angle de contact solvant/ surface est non-nul.

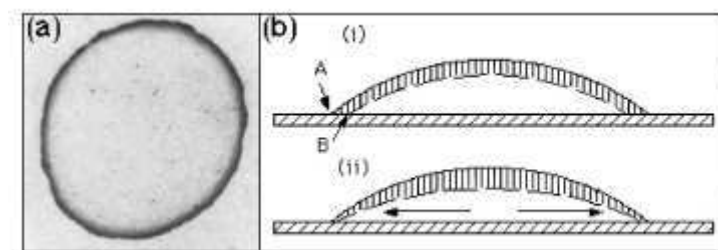


Figure 3 - 15 : Image de « coffee stain » (a) et le phénomène de ligne de contact accrochée (b)

Lors de l'évaporation de l'encre sur les bords, le rayon de la goutte ne peut pas diminuer car la ligne de contact reste immobile. Un flux de convection se crée dans la goutte, du centre vers les bords, pour compenser l'évaporation sur les bords. Le flux d'évaporation dans la goutte dépend uniquement de la forme de la goutte. On a donc une accumulation de matière sur les bords de la goutte : c'est l'effet « coffee stain », représenté Figure 3 - 16.

Plusieurs équipes ont démontré qu'il est possible de réduire cet effet en utilisant dans une même solution un couple de solvants aux propriétés distinctes. Le solvant minoritaire doit avoir une température d'ébullition plus élevée que le majoritaire et une plus faible tension de surface, afin de contrer le flux convectif par un flux de Marangoni (mouvement de liquide vers les régions de plus grandes tensions de surface). Ces deux flux opposés sont représentés Figure 3 - 16.

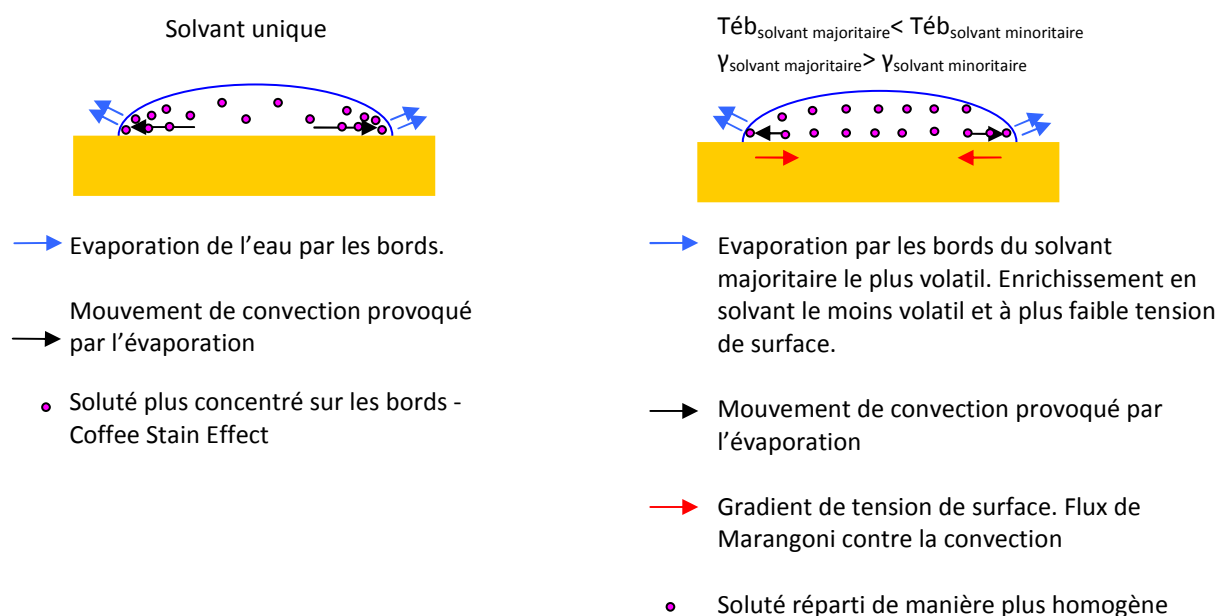


Figure 3 - 16 : Les phénomènes de flux de convection et de Marangoni dans une goutte

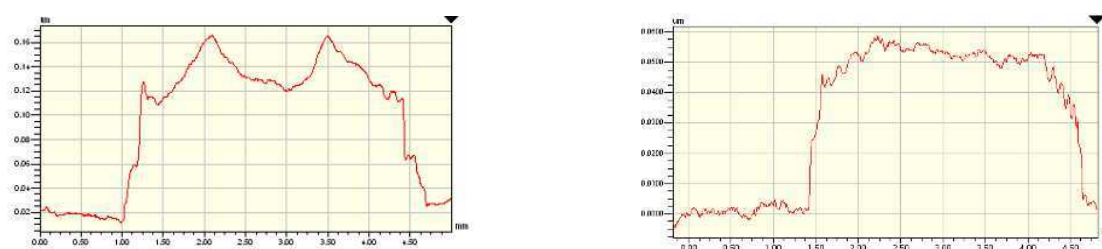
Dans notre cas, les 2 solvants testés lors de la précédente étape, l'éthylène glycol et le DMSO, sont compatibles avec cette technique de mélange de solvants. Ces solvants sont couramment utilisés avec le pedot:pss pour obtenir une meilleure rugosité de surface (et une meilleure conductivité électrique des films déposés comme nous l'étudierons par la suite). Voici les caractéristiques rhéologiques de ces produits, présentées Tableau 3 - 3 :

	Eau	DMSO	Ethylène Glycol	pedot :pss pur CLEVIOS P JET UA
$T_{\text{ébullition}} (^{\circ}\text{C})$	100	190.9	198	≈ 100
Tension de surface (mN/m) à 20 $^{\circ}\text{C}$	72.8	43	47.7	71
Pression de vapeur saturante (Pa)	2.4K	55.6	500	2.3K

Tableau 3 - 3 : Quelques caractéristiques de divers solvants de notre étude

Avec notre nouvelle formulation, la température d'ébullition du pedot :pss est inférieure à celle de l'Ethylène Glycol donc aux bords, le pedot pss va s'évaporer, en y laissant une forte concentration de EG. Ensuite, comme $\gamma_{\text{EG}} < \gamma_{\text{pedot}}$, un flux de Marangoni va se créer, du bord concentré en EG, vers le centre. Ce flux va s'opposer au flux convectif et donc le « coffee stain effect » sera réduit.

Il est possible de vérifier simplement l'hypothèse selon laquelle notre mélange de solvant diminue le coffee stain. Une étude par profilométrie optique démontre que notre formulation aide à la disparition des bourrelets caractéristiques du phénomène, Figure 3 - 17.



**Figure 3 - 17 : Profil de couches de pedot:pss déposées
à gauche le pedot:pss P Jet UA seul,
à droite notre formulation P Jet UA+5%EG+0.5% surfynol**

Grâce à notre nouvelle formulation, nous avons donc obtenu des dépôts plus homogènes, tout en réussissant à mieux éjecter les gouttes d'encre.

Le dégazage des solutions

En observant les dépôts par profilométrie optique, nous nous sommes très vite rendu compte que, même avec cette nouvelle formulation, nous avons des défauts superficiels ressemblant à des petits cratères. Après réflexion, nous avons émis l'hypothèse que ces cratères sont en fait des microbulles créés sans doute par l'ajout de surfynol. Pour étayer cette hypothèse, nous avons dégazé nos solutions de pedot:pss à l'aide d'une cloche sous vide, avec 3 durées de dégazage différentes. Les images de profilométrie optique montrent que ces cratères sont en effet des microbulles, qui disparaissent nettement après dégazage, Figure 3 - 18. Après un dégazage de 90 minutes de la formulation, la rugosité de surface du dépôt chute fortement et les dépôts présentent beaucoup moins d'inhomogénéités.

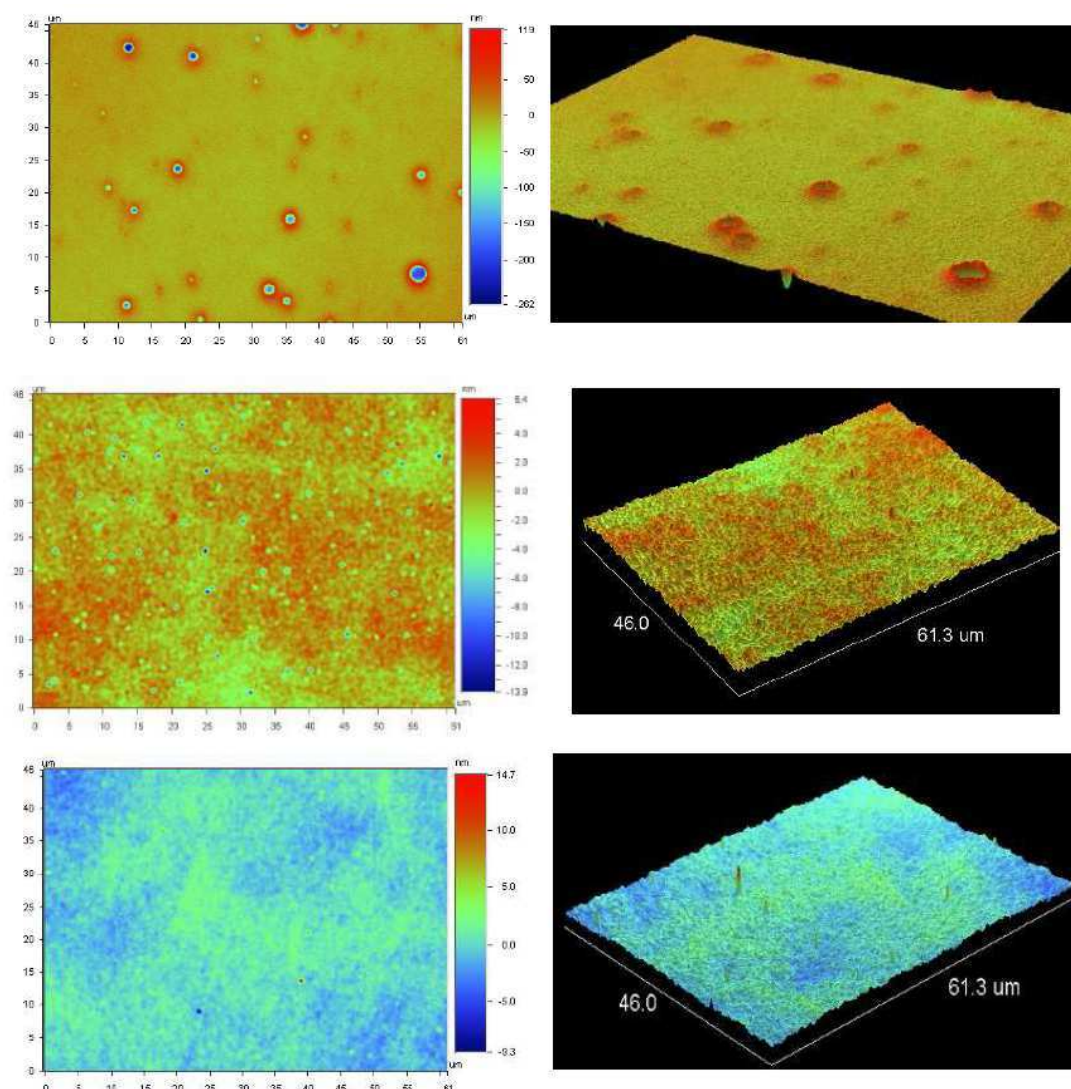


Figure 3 - 18 : Observation de microbulles à la surface de dépôts effectués avec notre formulation

En haut : Sans dégazage préalable de la solution

Au milieu : Après dégazage de 30 minutes sous une cloche à vide

En bas : Après 90 minutes de dégazage

Le dégazage des solutions avant utilisation est donc une étape conseillée lorsque l'on souhaite obtenir des dépôts homogènes de pedot:pss.

Augmentation de la conductivité électrique du pedot :pss

Les deux études précédentes d'optimisation de formulation d'encre et d'homogénéité nous ont amené à revoir la composition initiale du pedot:pss, par l'ajout d'éthylène glycol notamment. Dans la littérature, les effets de ce solvant sur la conductivité du pedot :pss sont assez clairs puisque la conductivité électrique s'accroît jusqu'à une augmentation de 3 ordres de grandeur^{3 5}. Nous avons donc vérifié par nous même cette augmentation de conductivité.

Principe de la méthode de mesure avec 2 pointes

Pour mesurer la conductivité de nos échantillons de pedot:pss, nous avons utilisé la méthode de mesure dite de 2 pointes, telle que représentée Figure 3 - 19. Nous avons déposé deux bandes de laque d'argent de longueur a et distantes d'une longueur b . Connaissant l'épaisseur d du film, la résistivité du film est $\rho = R d a / b$ [Ω cm] avec R la résistance du film mesurée à l'aide d'un ohmmètre par exemple. La conductivité électrique (en S/cm) σ est égale à $1/\rho$.

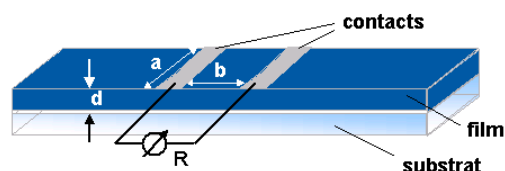


Figure 3 - 19 : Principe de mesure de conductivité à 2 pointes

a : longueur des contacts en laque d'argent (cm)

b : distance entre les contacts (cm)

d : épaisseur du film (cm), $d \ll a, b$

Remarque : Cette technique de mesure est celle donnée sur le site internet de Clevios ⁷. Nous sommes bien conscients que cette technique est bien moins précise que la mesure à 4 pointes, mais la gamme de détection de notre appareil de mesures à 4 pointes ne correspondait pas pour nos mesures.

Résultats

La Figure 3 - 20 expose nos résultats de mesure de conductivité électrique de films de pedot:pss en fonction du pourcentage volumique de solvants ajouté à la formulation commerciale.

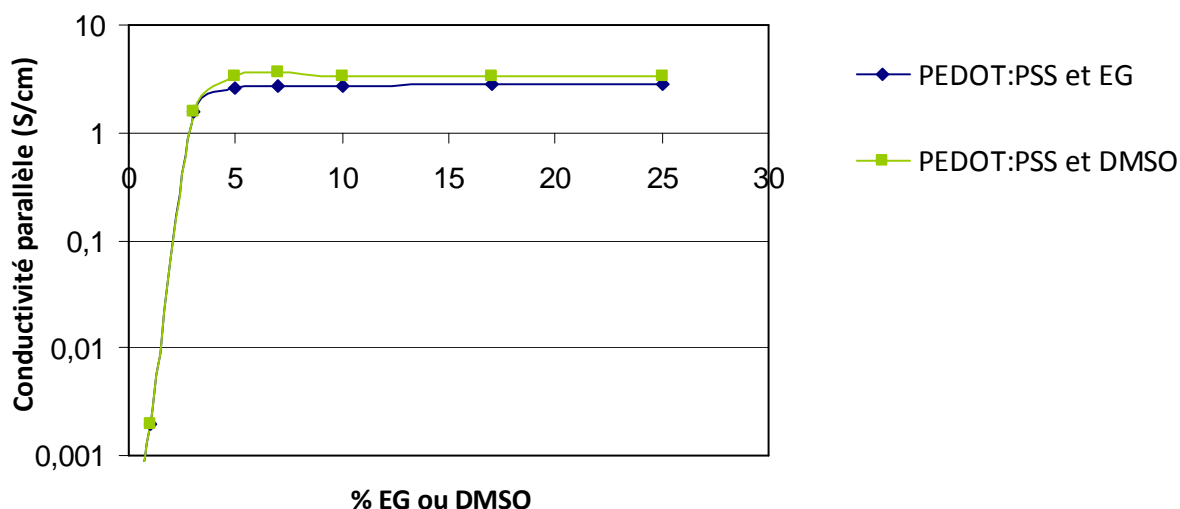


Figure 3 - 20 : Conductivité électrique parallèle du pedot:pss en fonction du pourcentage volumique d'EG ou de DMSO

Ces tests montrent qu'une concentration de 5% en volume d'EG ou de DMSO est suffisante pour augmenter la conductivité du pedot:pss d'environ 3 ordres de grandeur (de 0,2mS/cm à 3 S/cm). Nous retrouvons donc les résultats de la littérature.

Remarque : Cette augmentation concerne la conductivité électrique parallèle du pedot:pss. Il a été montré que le pedot:pss présente une anisotropie de sa conductivité électrique et que sa conductivité perpendiculaire est beaucoup plus faible que la parallèle. Dans notre cas, cette donnée peut être importante car c'est la conductivité perpendiculaire qui nous intéresse au vu du design de nos dispositifs. Pour plus d'informations sur l'origine et la modélisation des phénomènes physiques de cette anisotropie, se reporter aux travaux de Nardes *et al.* ^{5 6}.

3. Dépôt de poly-TPD par spin coating

Le pedot:pss étant soluble dans l'eau, en choisissant de dissoudre le poly-TDP dans du chloroforme comme conseillé par le fournisseur, il n'y aura pas a priori de problème de dissolution de la couche de pedot:pss sous-jacente par le chloroforme.

La préparation de la solution de polymère se fait à une concentration de 3 ou 4mg/ml de poly-TPD en poudre dans du chloroforme. La solution est ensuite agitée pendant environ 1h, dans un flacon ambré.

Le poly-TPD, dissous dans du chloroforme est ensuite déposé par spin coating à 3000rpm, 3000 rpm/s et pendant 60s. Etant donné l'épaisseur souhaitée (autour de 30-40nm), nous n'avons pas fait de spin curve pour ce matériau, puisque la tournette est utilisée à ses performances maximales en vitesse et accélération. Des essais de dépôt ont également été effectués par jet d'encre, mais cette technique de dépôt s'est avérée très difficile à mettre en place : le chloroforme abîme les têtes d'impression et les bouchent complètement car c'est un solvant très volatil.

D. Comparatif des performances des OLEDs hybrides

Nous venons de voir comment sont fabriqués les dispositifs hybrides polymères/petites molécules. Nous allons maintenant étudier les caractéristiques des composants obtenus afin de qualifier les performances des deux polymères introduits dans l'empilement.

1. Dispositifs avec une seule couche de polymère

Dans un premier temps, comparons les performances de nos premiers dispositifs hybrides composés d'une seule couche de polymère (du pedot:pss) et de petites molécules. L'empilement utilisé est donné dans la Figure 3 - 21.

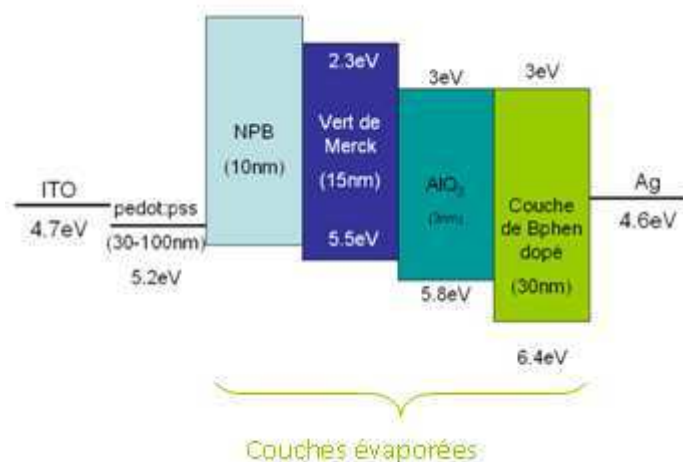


Figure 3 - 21 : Schéma de l'empilement utilisé pour la qualification du pedot:pss
Les épaisseurs sont celles typiquement utilisées.

Deux paramètres sont testés:

- la formulation du pedot:pss (Al 4083 pour dépôt classique par spin coating contre le P Jet UA avec Ethylène Glycol et Surfynol)
- le type de dépôt (spin coating et jet d'encre avec la DIMATIX ou la CERAPRINTER)

La Figure 3 - 22 montre un de nos dispositifs de 4cm² en fonctionnement. Celui-ci a été réalisé par jet d'encre avec la Ceraprinter et semble assez homogène sur toute sa surface, laissant supposer que le dépôt de pedot:pss sous-jacent est lui aussi homogène.

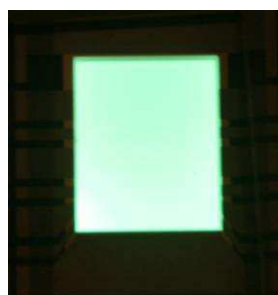


Figure 3 - 22 : Photo d'un dispositif de 4cm² avec du pedot:pss déposé par jet d'encre

Dans les figures suivantes, nous donnons les courbes « densité de courant-tension », « luminance-tension », « efficacité-tension » et les spectres à 10mA/cm² des dispositifs réalisés dans le cadre de cette comparaison. Le code couleur reste le même pour les 4 figures.

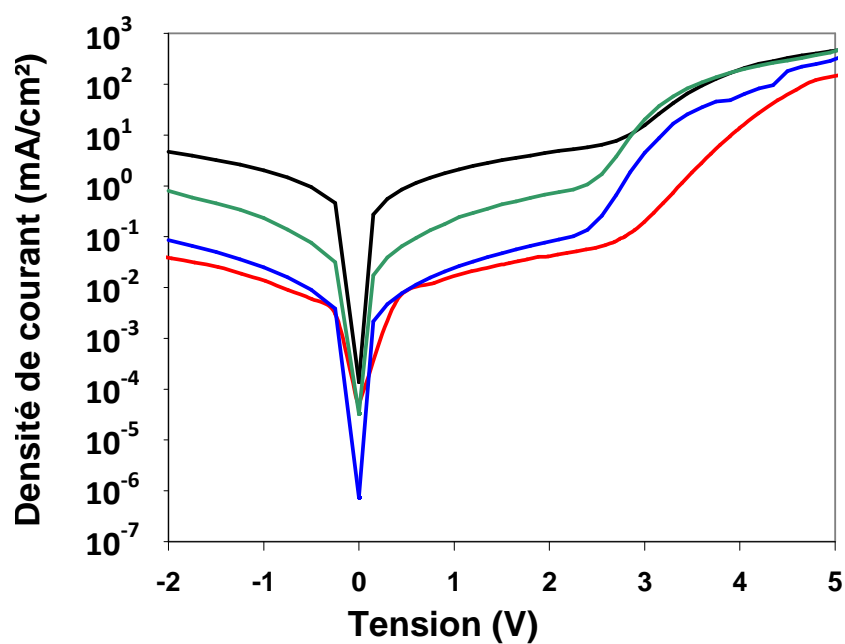


Figure 3 - 23 : Courbes « densité de courant-tension » de nos 4 dispositifs

- Jet d'encre DIMATIX pedot:pss P Jet UA/EG/Surfynol
- Spin coating pedot:pss Al 4083
- Spin coating pedot:pss P Jet UA/EG/Surfynol
- Jet d'encre CERAPRINTER pedot:pss P Jet UA/EG/Surfynol

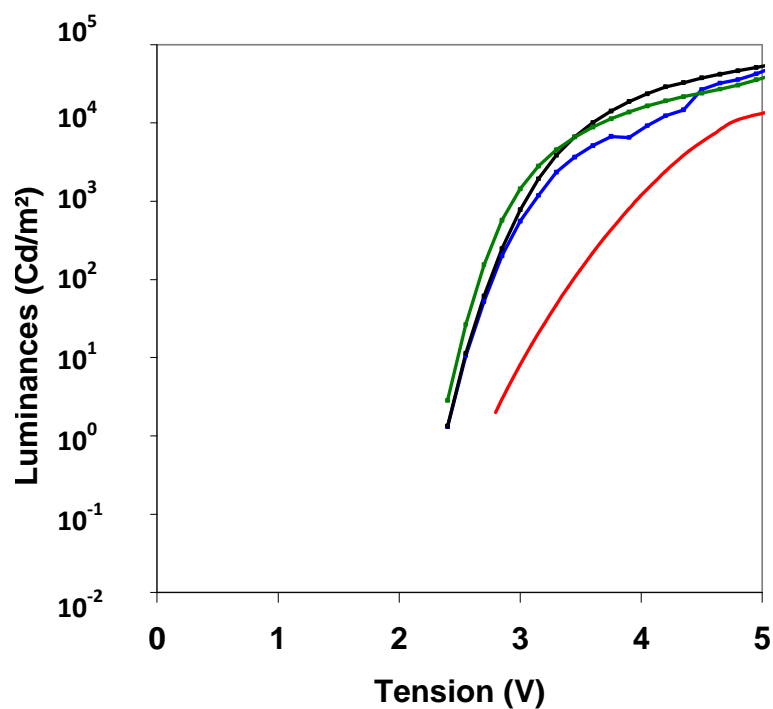


Figure 3 - 24 : Courbes « luminance-tension » de nos 4 dispositifs

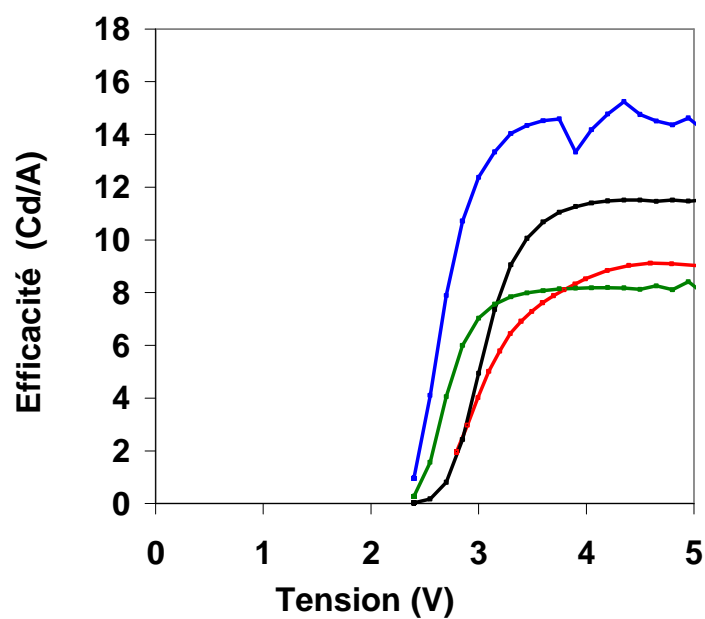


Figure 3 - 25 : Courbes « efficacité-tension » de nos 4 dispositifs

- Jet d'encre DIMATIX pedot:pss P Jet UA/EG/Surfynol
- Spin coating pedot:pss Al 4083
- Spin coating pedot:pss P Jet UA/EG/Surfynol
- Jet d'encre CERAPRINTER pedot:pss P Jet UA/EG/Surfynol

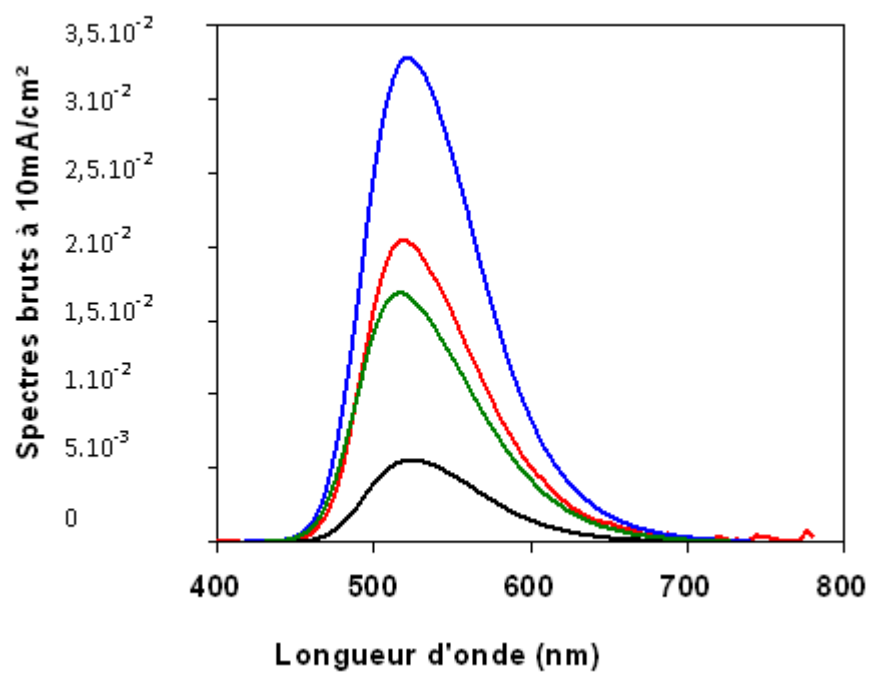


Figure 3 - 26 : Spectres à 10mA/cm² de nos 4 dispositifs

Plusieurs remarques peuvent être tirées des Figure 3 - 23 à Figure 3 - 26 :

- Pour ce qui est du jet d'encre, il semble que les dépôts obtenus avec la CERAPRINTER soient plus performants (courbes rouge et verte) que ceux réalisés avec la DIMATIX. La tension seuil s'avère plus élevée avec le dépôt par DIMATIX, ce qui peut s'expliquer par une épaisseur du *pedot:pss* plus élevée et donc une résistance électrique accrue. Avec la DIMATIX, le dépôt est nécessairement de type « maille carrée » alors qu'avec la CERAPRINTER, plusieurs stratégies d'impression sont possibles : « maille hexagonale centrée », « maille rectangulaire » etc... De ce fait, avec la DIMATIX, il est difficile de produire des dépôts de moins de 100nm d'épaisseur tandis qu'avec la CERAPRINTER, des épaisseurs de 80nm sont parfaitement atteignables.
- La comparaison des deux formulations déposées par spin coating (courbes bleue et noire) montre que notre formulation « maison » provoque plus de courant de fuite que la formulation Al 4083. Il se peut que certaines microbulles persistent dans notre formulation, facilitant ainsi les courants de fuite par micro court-circuits.
- Enfin, en comparant pour notre formulation maison les méthodes de dépôts (courbes verte et noire), il semble que le spin coating soit la méthode la plus performante en termes d'efficacité. Cette méthode de dépôt minimise aussi les courants de fuite.

Cette étude comparative démontre plusieurs faits. Tout d'abord, le dépôt de *pedot:pss* par spin coating et par jet d'encre est tout à fait possible et permet de fabriquer des beaux dispositifs globalement homogènes, avec des performances tout à fait raisonnables. Cependant, dans le cas du jet d'encre, pour que l'éjection de l'encre soit possible, il est nécessaire d'ajouter des additifs à l'encre, ce qui provoque sans doute des microbulles et augmente les courants de fuite. L'utilisation de la machine CERAPRINTER semble renforcer l'homogénéité des dépôts grâce à la possibilité de contrôle de la stratégie d'impression.

Pour la suite de ce projet, nous allons préférer le dépôt par spin coating. En effet, en théorie, le jet d'encre comporte de nombreux avantages notamment parce qu'il permet de créer des motifs et engendre moins de pertes de matériaux. En pratique, les réglages de la machine prennent énormément de temps (pratiquement une demi-journée) en comparaison de la minute du spin coating. Ce temps « perdu » n'étant malheureusement pas compensé par des performances plus importantes, nous préférons donc le spin coating de la formulation Al 4083.

2. Dispositifs hybrides avec 2 couches de polymères

Afin d'augmenter les performances de nos dispositifs hybrides, nous avons complexifié leur architecture en employant une couche de transport de trous, le poly-TPD. En théorie, ce matériau améliore le transport des charges positives et par ce biais l'efficacité des composants.

Voici le design de notre composant hybride polymère/petites molécules, Figure 3 - 27.

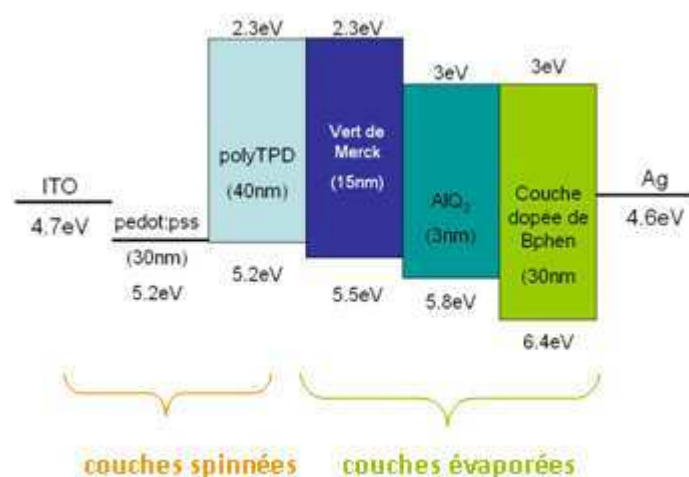


Figure 3 - 27 : Schéma de l'empilement utilisé pour la qualification du poly-TPD
Les épaisseurs sont celles typiquement utilisées.

Le niveau HOMO du poly-TPD est de 5.2eV, ce qui est proche du niveau de Fermi du pedot:pss. La barrière d'énergie que devront passer les trous est donc faible. Le pedot :pss est déposé par spin coating, tout comme le poly-TPD, à 3000 rpm, 3000rpm/m et pendant 60 secondes.

En Figure 3 - 28 et Figure 3 - 29 sont données les caractéristiques électro-optiques de la source réalisée.

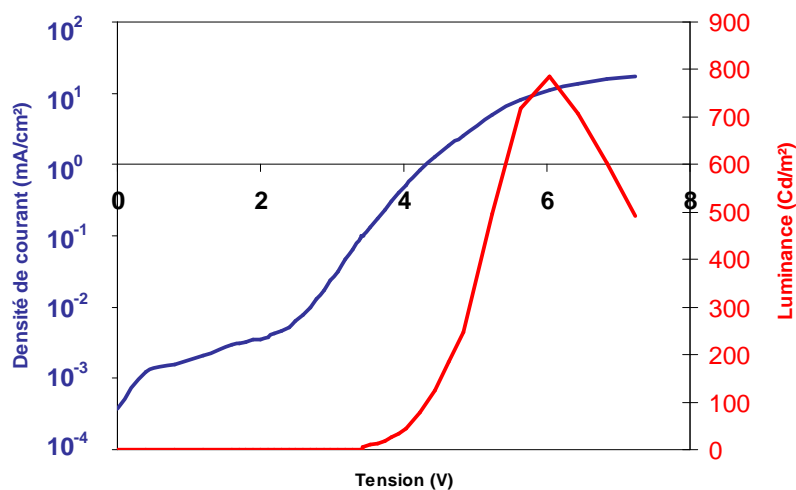


Figure 3 - 28 : Courbes « densité de courant- tension » en bleue et « luminance-tension » en rouge

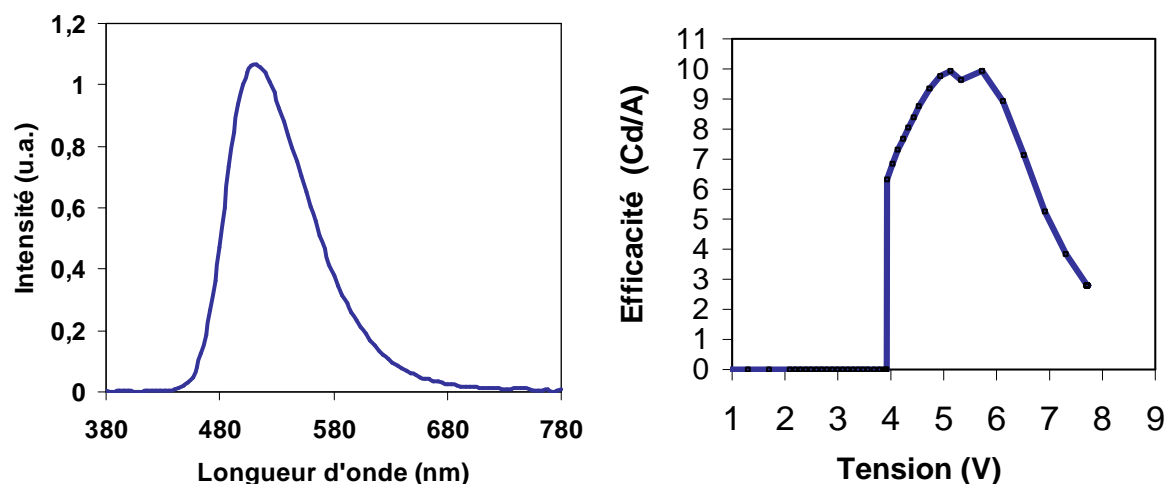


Figure 3 - 29 : Spectre d'émission (à gauche) et courbe « efficacité-tension » (à droite)

Plusieurs observations peuvent être faites sur ces résultats. Tout d'abord, le composant est fonctionnel et efficace. La caractéristique de la diode est redressée et les courants de fuite faibles. La tension seuil est quelque peu élevée (3.8V) en comparaison avec les diodes présentées précédemment dont la tension seuil était de l'ordre de 2.5V. De même, l'efficacité maximale est de 10Cd/A, contre 15Cd/A auparavant. Les polymères sont connus pour être moins performants que les petites molécules, c'est donc un résultat prévisible. Cependant, notre stratégie étant de remplacer les petites molécules par des polymères pour pouvoir y déposer des nanocristaux, ces résultats sont prometteurs et nous permettent de qualifier le poly-TPD pour la suite de nos études.

En résumé, dans la première partie de ce chapitre, nous avons élaboré une stratégie pour développer nos premières QDLEDs sur des plaques de 200mm de diamètre. Les nanocristaux colloïdaux étant difficilement déposables directement sur des petites molécules évaporées, nous avons tout d'abord développé des OLEDs hybrides à base de polymères et de petites molécules. Nos premières études ont porté sur le dépôt de deux polymères injecteurs et transporteurs de trous, le pedot:pps et le poly-TPD respectivement. Diverses techniques de dépôt par voie liquide ont été testées, notamment le jet d'encre et le spin-coating. Divers obstacles physico-chimiques se sont présentés à nous, comme le choix scrupuleux des solvants ou encore l'optimisation des paramètres de dépôt. Finalement, les performances de nos premiers composants hybrides se sont révélées prometteuses et laissent penser que nous allons pouvoir nous baser sur ces études préliminaires pour développer nos QDLEDs. Dans la partie suivante de ce chapitre, nous allons poursuivre notre stratégie initiale jusqu'à l'étape délicate du dépôt des nanocristaux sur les polymères.

II. Développement de QDLEDs par voie liquide

Pour développer nos QDLEDs hybrides, nous avons repris les bases de l'étude précédente. Les conditions de dépôt du pedot:pss et du poly-TPD ont été identiques.

Les nanocristaux utilisés pour le développement de nos QDLEDs visibles sont de deux types :

- des nanocristaux de CdSe/ZnS émettant à 620nm, acheté chez Ocean Nanotech (référence QSP-620), avec une largeur de la bande d'émission (FWHM) inférieure à 25nm et des ligands d'octadécylamine de 2nm de longueur¹⁴
- des nanocristaux de CdSe/ZnS, synthétisés par l'équipe de Peter Reiss du LEMOH, émettant à 600nm, Figure 3 - 30. La synthèse de ces QDs s'est faite selon l'article de Protière *et al.*¹⁵, avec des ligands d'acide stéarique et d'oléylamine, de 1.5 à 2nm.

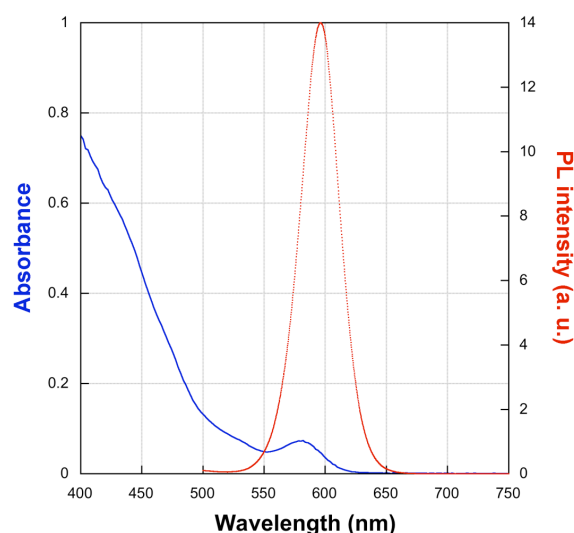


Figure 3 - 30 : Spectres d'absorbance et de photoluminescence des nanocristaux de CdSe/ZnS synthétisés au LEMOH

La synthèse des nanocristaux de CdSe/ZnS a été très étudiée^{16 17 18}. Ces QDs possèdent de très bonnes caractéristiques comme un excellent rendement quantique et une bonne photostabilité, ils sont donc largement utilisés^{9 19}. Au LEMOH, une étude a été faite pour les synthétiser à grande échelle¹⁵, ce qui a été un argument supplémentaire pour le choix de ce matériau. Nous avons toutefois pris des précautions particulières de sécurité car ces nanocristaux sont à base de métaux lourds toxiques. Nous avons travaillé sous extraction.

Comme prévu par notre stratégie de départ, nous avons choisi de reprendre l'empilement de l'étude précédente, en changeant cette fois-ci nos émetteurs évaporés par nos nanocristaux de CdSe/ZnS, comme représenté Figure 3 - 31.

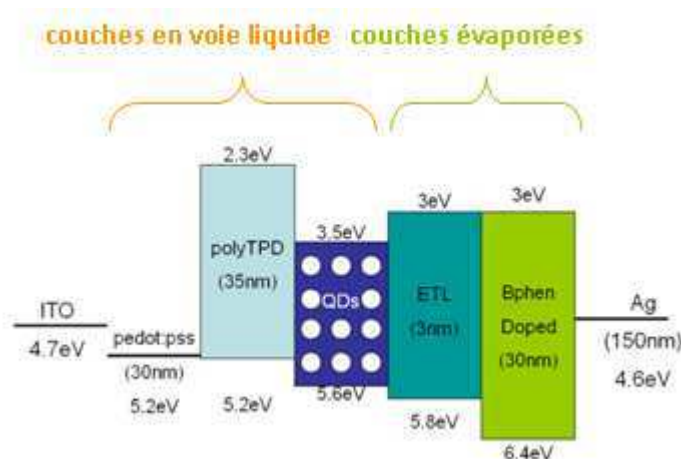


Figure 3 - 31 : Empilement choisi pour cette étude, à base de polymères, de nanocristaux et de petites molécules. Les épaisseurs sont celles typiquement utilisées.

Dans la suite, nous allons comparer les différentes techniques de dépôt des QDs afin de déterminer laquelle permet de réaliser des dépôts homogènes et des monocouches à l'échelle de la plaque de 200mm de diamètre. Ensuite, nous comparerons les performances des dispositifs obtenus.

A. Comparaison des méthodes de dépôt des QDs

Dans le chapitre 2, nous avons étudié l'état de l'art des méthodes de dépôt des QDs. Plusieurs techniques y ont été présentées, avec leurs défauts et leurs avantages. Nous allons maintenant exposer nos propres études sur le sujet.

Un point est à noter ici : nos dispositifs sont fabriqués à une échelle préindustrielle sur des plaques de diamètre 200mm. Certaines difficultés sont donc apparues alors qu'elles n'étaient pas évoquées dans la littérature, les recherches étant faites pour la plupart dans des laboratoires académiques sur de petits échantillons individuels.

1. Le spin coating des QDs

Comme nous l'avons vu précédemment, le spin coating des nanocristaux est la technique de base développée pour les premières QDLEDs²⁰. Pour des petits échantillons, la technique permet d'obtenir des composants QDLEDs performants et homogènes. Pour nos wafers, cette technique est très difficile à mettre en oeuvre car il faut plusieurs millilitres de solution concentrée par exemple à 5mg/ml, c'est-à-dire plusieurs dizaines de milligrammes de matière. Chez Ocean Nanotech, 10 mg de CdSe/ZnS coûtent 150\$. Il suffit d'imaginer le taux de perte de matière pour se dire que le spin coating n'est pas une technique appropriée pour déposer des nanocristaux sur des plaques de 200mm. Les quelques tests que nous avons tout de même réalisés montrent que les films de QDs

déposés ne sont pas homogènes à l'échelle du wafer et forment par endroit des agglomérats, comme sur l'image MEB donnée en Figure 3 - 32 .

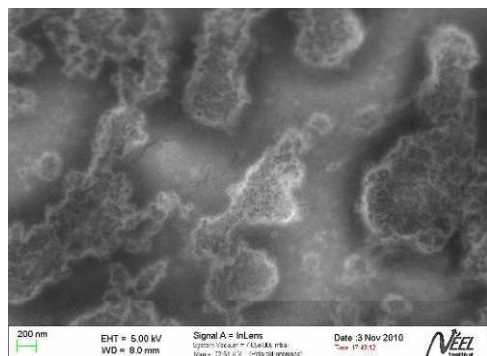


Figure 3 - 32 : Image MEB du dépôt des QDs par spin coating sur les polymères

Typiquement, nos dépôts sont réalisés avec les nanocristaux du LEMOH, concentrés à 5mg/ml dans du chlorobenzène pour des raisons de compatibilité avec le pedot:pss et le poly-TPD. Le spin coating a été réalisé à 500rpm, 500rpm/s et 10 secondes.

En conclusion, le spin-coating est donc une technique simple à mettre en œuvre et intéressante pour des petits échantillons. Dans notre cas d'étude, cette méthode s'avère être coûteuse et peu homogène à l'échelle du wafer.

2. Le jet d'encre des QDs

Le problème du coût de la technique précédente nous a amené à considérer le jet d'encre comme une technique intéressante pour le dépôt des QDs car elle permet en théorie de minimiser les pertes de matériau. Tout comme pour le pedot:pss, nous avons cherché à optimiser les paramètres d'éjection de l'encre constituée de QDs du LEMOH à 4mg/ml dans du chlorobenzène.

La tension de surface des QDs du LEMOH mesurée par la technique de la goutte pendante est de 25mN/m, ce qui est un peu faible mais convenable pour la DIMATIX. Nous avons démontré la possibilité d'éjecter cette solution par jet d'encre comme sur la Figure 3 - 33, mais il s'est avéré que les buses se sont bouchées assez rapidement. Nous aurions pu comme pour le pedot:pss optimiser la formulation de l'encre mais pour des raisons de pureté des QDs et de probable auto-extinction de leur luminescence, nous n'avons pas poursuivi cette démarche d'optimisation.

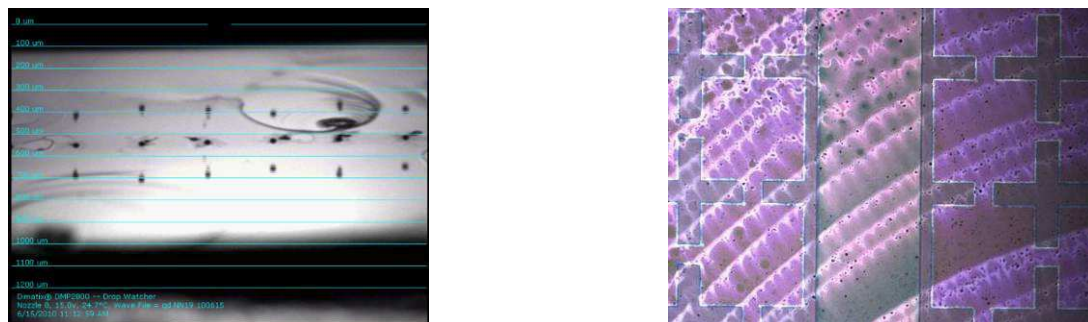


Figure 3 - 33 : Photographie des gouttes de QDs éjectées (prise à l'aide du stroboscope de la DIMATIX) (à gauche) et front de solvant après dépôt des QDs par jet d'encre

L'angle de goutte de la solution sur un dépôt de pedot:pss et poly-TPD est de 18.4° . La solution s'étale donc sur les polymères mais très partiellement. Le principal problème de cette méthode pour l'utilisation du dépôt de QD par jet d'encre sur des plaques de 200mm provient du manque d'homogénéité des dépôts qui sèchent en laissant derrière eux un front de solvant comme le montre la Figure 3 - 33. Nous avons tout de même fabriqué quelques dispositifs avec cette méthode. Nous verrons dans la suite que ces défauts sont très visibles sur les dispositifs en fonctionnement.

En conclusion, le jet d'encre est une méthode moins coûteuse que le spin-coating mais elle est plus difficile à mettre en œuvre et surtout les dépôts présentent de nombreuses irrégularités.

3. Le stamping

La troisième technique que nous avons testée au laboratoire est celle du tamponnage de QDs déposés au préalable par spin coating sur un tampon de PDMS. Cette technique est aussi appelée stamping.

Principe de la méthode

Le principe du transfert par tamponnage (ou stamping) est assez simple, il est représenté Figure 3 - 34. Il s'agit de déposer tout d'abord les nanocristaux sur un tampon de polydiméthylsiloxane (ou PDMS). Ce dépôt peut se faire de diverses façons mais dans la littérature il est effectué par spin coating des nanocristaux. Ensuite, après un léger recuit, il ne reste aucun résidu de solvant à la surface du stamp et il est donc possible de transférer par tamponnage direct les QDs sur diverses surfaces, et plus seulement sur des polymères. Dans notre étude, il devient donc possible de déposer des QDs sur des petites molécules, ce qui sera fait dans le prochain chapitre dédié aux méthodes

sèches de fabrication de QDLEDs. Le transfert des QDs se produit en général par simple contact du stamp sur la surface à recouvrir car l'énergie de surface du PDMS est très faible.

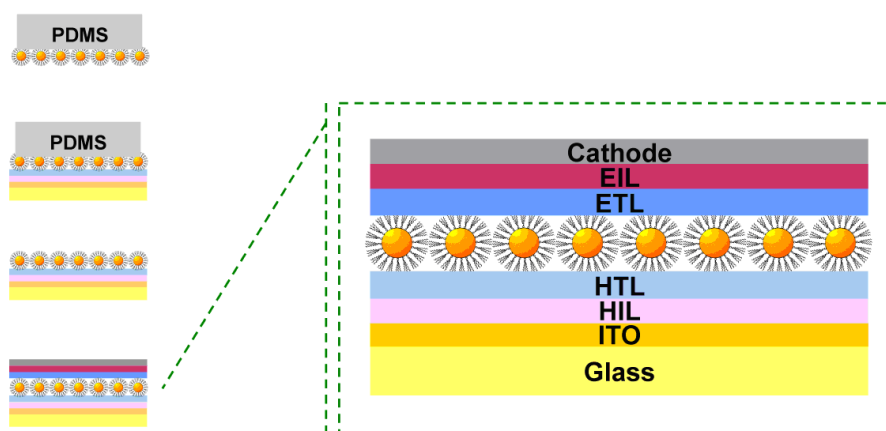


Figure 3 - 34: Principe du stamping des nanocristaux pour développer une QDLED (les QDs ne sont pas nécessairement bien arrangés en monocouche dans la pratique)

Préparation du stamp

Le polydiméthylsiloxane (ou PDMS) est un élastomère transparent dont la particularité principale est sa très faible énergie de surface (19.8mN/m) due aux groupements siloxane qui le composent. Grâce à cette très faible énergie de surface, il est utilisé notamment comme tampon car il relâche facilement les molécules qui sont adsorbées à sa surface. C'est cette propriété que nous utilisons ici pour nos dépôts de QDs. La technique de stamping des QDs a été testée pour la première fois au MIT par l'équipe de Bulovic²¹.

Pour préparer les tampons élastomère (ou stamp) de PDMS, il faut mélanger l'élastomère de base avec l'agent durcisseur, dans un rapport en masse de 10:1. Après un mélange vigoureux des deux précurseurs, il faut s'assurer de dégazer le tout pendant environ 1 heure à l'aide d'une cloche sous vide par exemple. Ensuite, il suffit de vider le mélange dans une boîte de Pétri dont le fond a été préalablement recouvert par un morceau de silicium, comme sur la Figure 3 - 35. Ce silicium va permettre de minimiser la rugosité de surface du PDMS une fois démoulé. Pour finir, 5 heures de recuit au four à 60°C sont nécessaires pour que le PDMS se polymérise et durcisse. Après ces 5 heures, un simple cutter permet de découper les morceaux de PDMS à utiliser pour le dépôt des QDs.

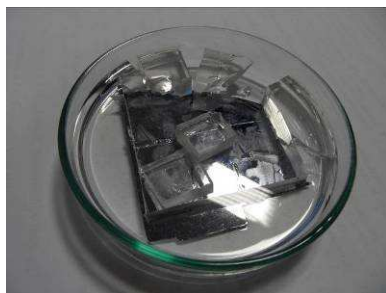


Figure 3 - 35 : Le PDMS et son moule en silicium

La référence utilisée dans nos expériences est le PDMS Sylgard 184 de Dow Corning.

La protection du stamp des solvants trop agressifs

Les premiers essais de spin de nanocristaux sur un stamp de PDMS ont rapidement montré que le PDMS seul résiste difficilement aux solvants utilisés communément pour disperser les QDs, comme le chloroforme, le chlorobenzène ou le toluène²². Il résiste, en revanche, très bien à l'eau et est même hydrophobe, comme le montre l'étude d'angle de goutte réalisée avec divers solvants sur du PDMS, Tableau 3 - 4. Pour pouvoir réaliser des dépôts de QDs par spin coating sur du PDMS, il faut donc le protéger par un matériau résistant et le plus conforme possible. Le parylène-C remplit ces spécifications.

Principe de dépôt du parylène C par Chemical Vapor Deposition (CVD)

Pour protéger le PDMS des solvants trop agressifs, l'équipe du MIT a eu l'idée de le protéger avec un polymère appelé parylène C²¹. Ce film transparent possède une excellente stabilité thermodynamique et se dépose en film continu de façon conforme par Chemical Vapor Deposition ou CVD. Le principe de cette CVD est le suivant. Dans un premier temps, un dimère solide est déposé dans une chambre pour être chauffé sous vide : il y a sublimation. Ensuite, une zone de pyrolyse permet la séparation du dimère gazeux en 2 monomères. Dans une troisième chambre, les monomères peuvent enfin se polymériser sur les surfaces voulues, dans notre cas les tampons de PDMS²³. L'ensemble des étapes de ce dépôt est représenté Figure 3 - 36.

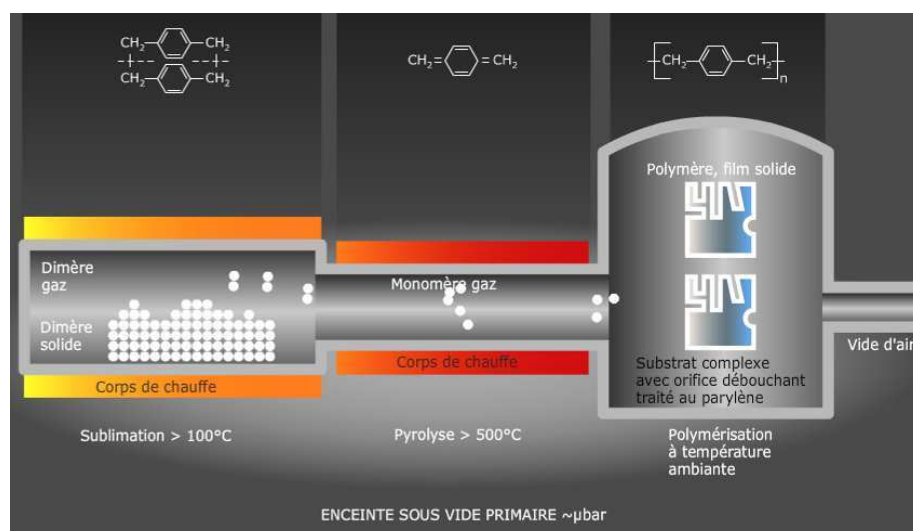


Figure 3 - 36: Principe du dépôt de Parylène C par CVD ²³

La protection apportée par le parylène C

Le Tableau 3 - 4 suivant reprend les résultats d'angle de goutte de divers solvants sur le PDMS protégé ou non par 50 nm de parylène C.

	Eau	Chlorobenzène	Ethylène Glycol	Toluène	Chloroforme
PDMS seul	109,3°	/	77.3°	/	/
PDMS et parylène	121.7°	Mouillage complet	53.7°	6.2°	9°

Tableau 3 - 4 : Angles de goutte de différents solvants sur du PDMS seul ou du PDMS protégé par du parylène C. Le « / » signifie que le solvant attaque la surface du PDMS non protégé

L'étude montre que le parylène C protège bien le PDMS de l'agression des solvants. Cependant, il semble que le dépôt de ce matériau engendre une modification de l'énergie de surface du stamp, ce qui peut potentiellement réduire l'efficacité du transfert des QDs par la suite. Par ailleurs, l'ajout de cette étape de dépôt de parylène C par CVD rallonge la durée et le coût du process des QDLEDs. Ce peut être un élément rédhibitoire pour une éventuelle industrialisation de cette technologie.

Caractéristiques des dépôts de QDs par stamping

En Figure 3 - 37, une image AFM réalisée sur un dépôt de QDs par stamp est donnée. On y observe nettement les nanocristaux qui font environ 6nm de diamètre. Des creux de 30nm de haut sont également observables, ce qui montre que le dépôt est épais de plusieurs monocouches de QDs. La rugosité RMS sur une zone homogène est de 4nm.

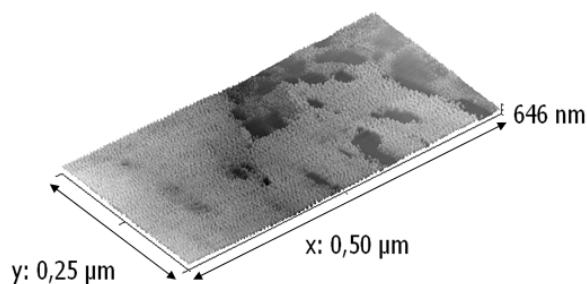


Figure 3 - 37 : Image AFM d'un dépôt de QDs faits par spin sur un stamp

En conclusion, le stamping est une méthode attrayante mais elle repose sur le spin-coating de QDs. Le dépôt reste donc peu homogène et les pertes de matériaux restent toujours considérables.

B. Comparaison des dispositifs QDLEDs réalisés à partir de ces diverses méthodes de dépôt des QDs

Dans la partie précédente, la mise en œuvre pratique du dépôt des QDs a été étudiée. Nous allons maintenant présenter les performances de dispositifs réalisés par intégration des QDs dans nos empilements. Là encore, nous verrons que la qualité des composants est fortement dépendante de la qualité de la couche de QDs.

1. Comparatif visuel des QDLEDs développées par voie liquide

Le Tableau 3 - 5 suivant donne quelques caractéristiques des QDLEDs réalisées avec nos deux polymères, en suivant la stratégie fixée au début du projet.

D'un point de vue visuel, les photographies des dispositifs en fonctionnement montrent clairement que la qualité du dépôt des QDs est primordiale pour obtenir des composants aux couleurs homogènes. Dans nos 3 cas, seul le spin-coating des QDs semble permettre l'obtention de films continus, encore qu'ils ne soient pas parfaits.

De plus, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, les inconvénients des 3 techniques de dépôts sont multiples. L'inhomogénéité, les pertes de matériaux et les problèmes de compatibilité entre solvants en sont les 3 principaux.


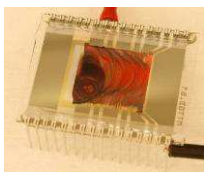
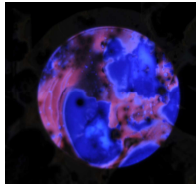
Techniques de dépôt des QDs	Spin coating	Jet d'encre	Stamping
Photographie des dispositifs			
Principaux avantages de la méthode	<ul style="list-style-type: none"> - dépôt assez homogène 	<ul style="list-style-type: none"> - compatible 200mm - perte de matériau modérée 	<ul style="list-style-type: none"> - possibilité de dépôt sur petites molécules
Principaux défauts de la méthode	<ul style="list-style-type: none"> - gaspillage conséquent de matériau - difficilement compatible sur 200mm (coûts et inhomogénéité) - dépôt uniquement sur polymères 	<ul style="list-style-type: none"> - problème d'homogénéité des couches (front de séchage du solvant observable) - réglages et mise en œuvre difficiles - dépôt uniquement sur polymères 	<ul style="list-style-type: none"> - problème d'homogénéité des couches - gaspillage de matériau - difficilement compatible sur 200mm (coûts et inhomogénéité)

Tableau 3 - 5 : Comparatif visuel des QDLEDs développées par voie liquide

2. Comparatifs des performances des QDLEDs développées par voie liquide

La caractérisation de nos premières QDLEDs s'est révélée initialement assez complexe. En effet, même si à l'œil nu et dans le noir nous percevions l'émission orange-rouge des nanocristaux de CdSe/ZnS, celle-ci était tellement peu lumineuse que les spectrophotomètres ne mesuraient aucune luminance. Le seuil de détection de ces appareils étant de $0.1\text{Cd}/\text{m}^2$, cela signifie que nos premiers dispositifs étaient extrêmement peu efficaces.

Voici les caractéristiques du premier dispositif que nous avons pu caractériser, Figure 3 - 38 et Figure 3 - 39. Le dépôt des QDs est réalisé par spin coating d'une solution de QDs commerciaux, à 8mg/ml.

L'empilement de ce dispositif est le suivant :

ITO/pedot :pss/poly-TPD/QDs/BCP/Bphen dopé n/Ag

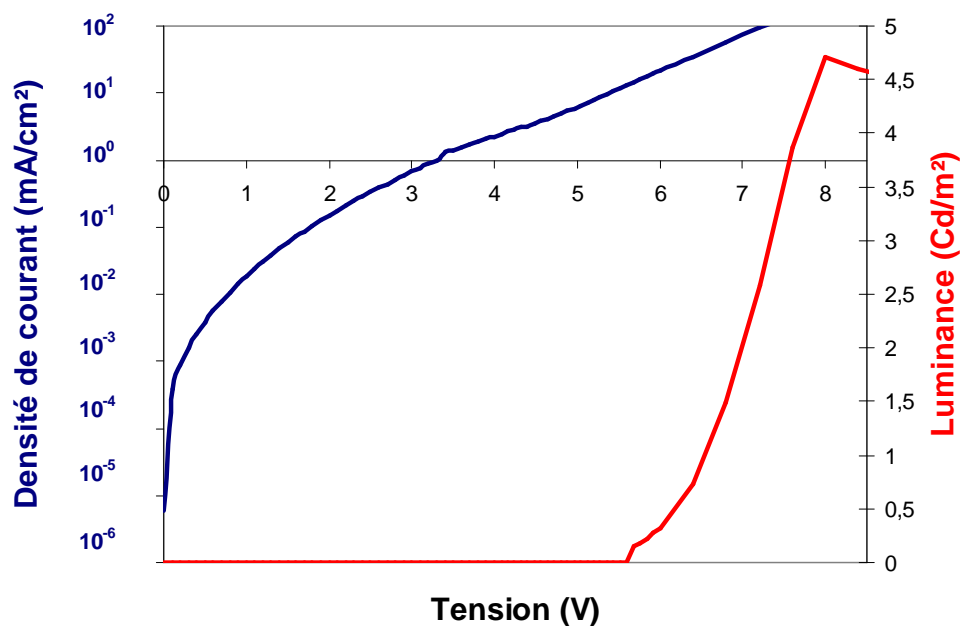


Figure 3 - 38: Courbes J-V et L-V de l'une de nos premières QDLEDs hybrides

Il ressort de la Figure 3 - 38 que les courants de fuite avant l'émission du dispositif sont très élevés, ce qui provoque sans doute un échauffement de celui-ci. Ces courants de fuite peuvent provenir de plusieurs facteurs comme des inhomogénéités dans les couches ou encore des couches de blocage non efficaces²⁴. Par ailleurs, la tension seuil à laquelle la source s'allume est relativement élevée, de l'ordre de 5.6V, comme pour le dispositif hybride pedot/poly-TPD. Cette tension de seuil peut être engendrée par une mauvaise qualité des couches de polymères ou de QDs et donc un mauvais transport des charges dans ces derniers.

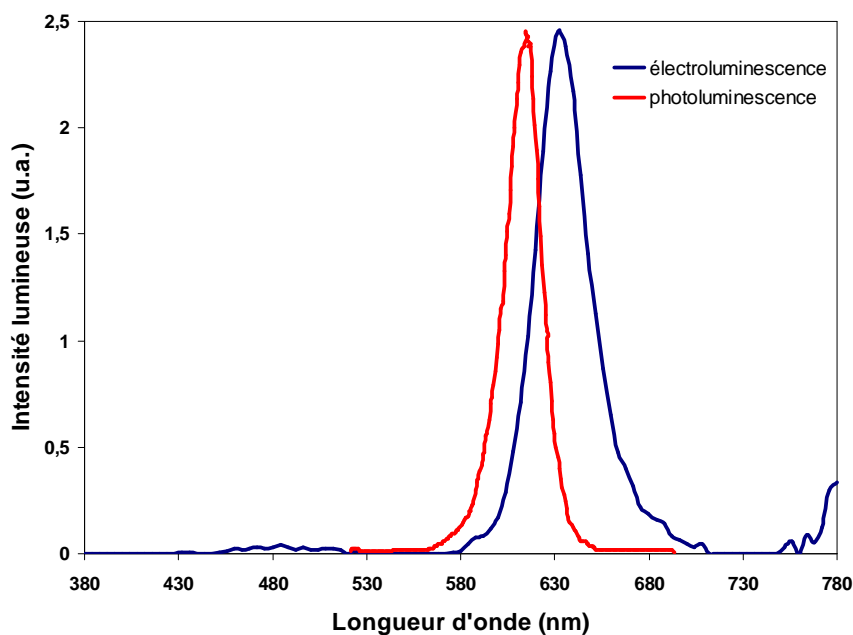


Figure 3 - 39: Spectres normalisés d'électroluminescence (EL) et de photoluminescence (PL) de l'une de nos premières QDLEDs hybrides. Le spectre de PL a été fait dans l'hexane sous une excitation de 405nm de longueur d'onde.

La Figure 3 - 39 présente les courbes d'EL et de PL de ce même dispositif hybride. On observe un léger décalage vers le rouge du spectre d'EL par rapport à celui de PL, ainsi qu'un élargissement du pic avec une largeur à mi-hauteur qui passe de 25nm à 32nm. Ces évolutions sont attribuées au fait que les QDs sont déposés en film relativement compact. Les processus de transfert de charges s'en retrouvent affectés et les transferts d'énergie entre particules évoluent, réduisant ainsi en apparence le confinement quantique²⁵.

Pour ce qui est de l'efficacité lumineuse, elle est très faible, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$ Cd/A à 5,6V. Nous sommes donc assez loin de l'état de l'art des dispositifs QDLEDs développés à l'aide de polymères proches des nôtres. Cependant, ces performances sont à relativiser puisque nous travaillons à l'échelle d'une plaque de 200mm de diamètre, dans des conditions proches de celles de l'industrie.

Par la suite, nous avons cherché à augmenter les performances de nos QDLEDs, en travaillant sur des empilements différents et en faisant évoluer les matériaux utilisés. Nous nous sommes systématiquement heurtés au problème de l'homogénéité de nos couches de QDs : même si ces nouveaux dispositifs sont plus efficaces, ils présentent bien souvent un spectre d'électroluminescence constitué de plusieurs pics, signalant l'émission d'une couche sous-jacente et donc d'une zone de recombinaison hors de la zone des QDs.

Un exemple typique de tels problèmes peut être le suivant. Nous avons voulu ajouter une troisième couche de polymère avant les QDs, du poly(9-vinylcarbazole) ou PVK, avec l'empilement décrit en Figure 3 - 40. Cette couche permet en théorie de mieux transporter les trous vers les QDs.

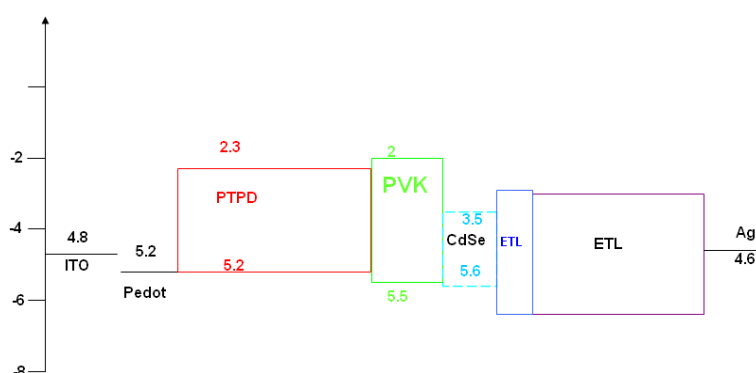


Figure 3 - 40 : Exemple d'empilement testé pendant la phase d'optimisation des QDLEDs par voie liquide. Seules les deux couches d'ETL sont évaporées.

Les Figure 3 - 41 et Figure 3 - 42 présentent les caractéristiques de ce composant. La luminance maximale atteinte est grande devant celle du dispositif présenté précédemment. Le précédent dispositif atteignait péniblement les $4,5 \text{ Cd/m}^2$ à 8V alors que celui-ci atteint les 70 Cd/m^2 à 10V sans

dégradation. Les courants de fuite sont également amoindris. L'intérêt principal de ces courbes se situe surtout au niveau de la photographie et du spectre d'émission ici, Figure 3 - 42. A la surface du composant, on observe certaines zones émettant dans le rouge et d'autres zones bleues. C'est en fait le dépôt par stamping des QDs qui est hétérogène et qui réduit les qualités colorimétriques de la QDLED : la recombinaison des excitons se fait dans le PVK dans les zones sans QDs. La plus forte luminance du nouveau dispositif est en fait engendrée par l'émission assez prépondérante du PVK à 420nm.

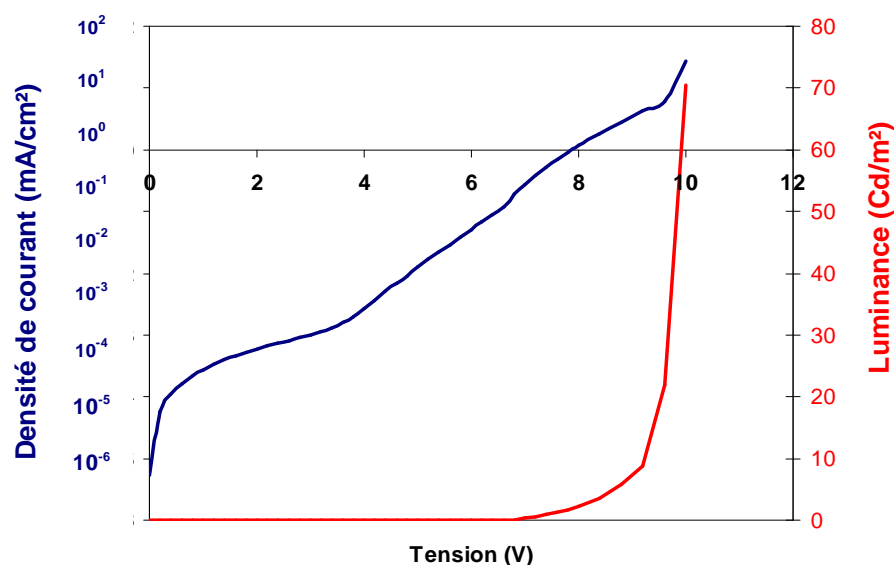


Figure 3 - 41 : Courbes J-V et L-V de la QDLED décrite précédemment

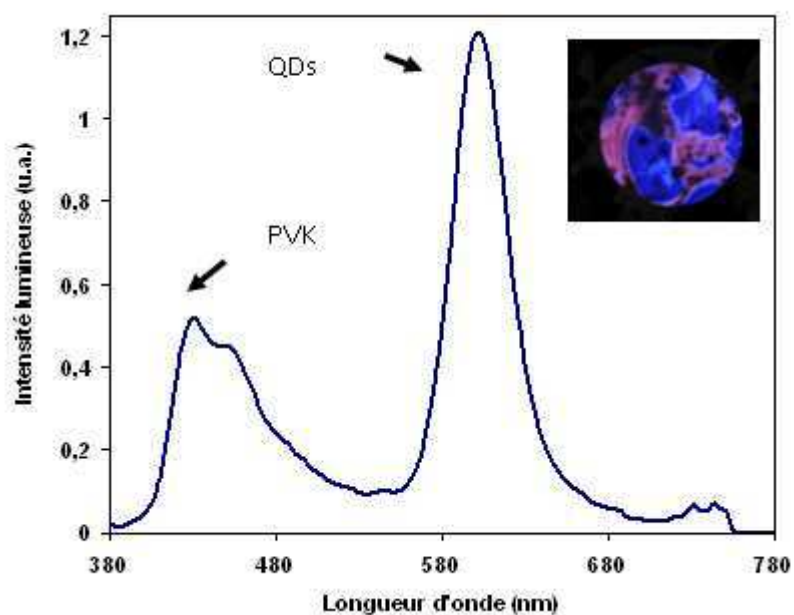


Figure 3 - 42 : Spectre normalisé d'électroluminescence (EL) de la QDLED décrite précédemment, et photographie du dispositif en fonctionnement

Malgré les nombreux tests d'optimisation réalisés sur des wafers de diamètre 200mm, les problèmes associés aux hétérogénéités des dépôts de QDs n'ont malheureusement pas été surmontés. Ces dispositifs, même plus efficaces, ne correspondent pas à nos objectifs de départ, à savoir le développement de sources QDLEDs aux couleurs pures et saturées.

En résumé, dans cette partie, nous avons remplacé les couches de petites molécules émissives par des nanocristaux de CdSe/ZnS. Nous avons étudié l'influence de la méthode de dépôt des QDs sur les performances et l'aspect des QDLEDs hybrides développées sur des plaques de 200mm de diamètre. Dans la littérature, les dispositifs présentés sont bien souvent de petites tailles et individuels. Dans nos études, nous fabriquons plusieurs composants simultanément sur un wafer de 200mm, c'est donc un vrai challenge. Le changement d'échelle des échantillons s'est révélé être très difficile à mettre en œuvre pour certaines techniques, que ce soit pour des problèmes de coûts ou d'homogénéité. Par ailleurs, l'utilisation obligatoire de polymères réduit nettement les performances de nos QDLEDs.

Conclusions générales du chapitre 3

Dans ce troisième chapitre, nous avons développé une stratégie originale pour la réalisation de nos premières QDLEDs. Pour cela, nous nous sommes basés sur les compétences de notre laboratoire, à savoir l'utilisation des petites molécules dans les OLEDs. Notre premier challenge a été de comprendre comment déposer les nanocristaux en solution sur nos couches organiques. Dans une première approche, nous avons travaillé sur l'idée du remplacement des premières couches de petites molécules par des polymères. En solution, le dépôt direct des QDs en solution sur les petites molécules est rédhibitoire tandis que sur des polymères, il est envisageable et moins destructeur.

La première partie de ce chapitre porte donc sur le développement de diodes OLEDs hybrides polymères/petites molécules. Nous avons qualifié ainsi deux polymères, le pedot:pss et le poly-TPD, respectivement injecteur et transporteur de trous. Pour cela, plusieurs techniques de dépôts ont été testées comme le spin-coating et le jet d'encre. Nos résultats sont globalement satisfaisants et ces méthodes de dépôt pourront être réutilisées par la suite dans d'autres projets du laboratoire.

Ensuite, nous avons enfin introduit les nanocristaux dans nos empilements hybrides. Nous nous sommes alors confrontés à de nouveaux challenges. A petite échelle et sur des échantillons individuels, les techniques basées sur le spin-coating sont largement décrites dans la littérature et permettent l'obtention de dispositifs lumineux et efficaces. A l'échelle de nos plaques de diamètre 200mm, le dépôt des QDs y est beaucoup moins homogène. Le problème des pertes de matériaux rentre également en jeu car ce sont quelques dizaines de milligrammes de nanocristaux qui sont gaspillés inutilement lors du spin-coating. Le jet d'encre, technique réputée pour être moins « matériau-phage », engendre de gros problèmes d'homogénéité des couches de QDs, ce qui est également très gênant.

En conclusion, notre stratégie de début de projet nous a permis de développer de nouvelles compétences de dépôt par voie liquide. Malheureusement, pour ce qui est des dispositifs QDLEDs, elle a montré ses limites. Malgré tout, cette première phase nous a permis de mettre en évidence un problème crucial pour le développement des QDLEDs : le dépôt homogène des QDs sur de grandes surfaces. Celui-ci reste trop onéreux et pas assez homogène avec les techniques répertoriées dans la littérature. Nous avons donc développé une nouvelle technique de dépôt des QDs permettant de s'affranchir de ces problèmes. L'objet du prochain chapitre sera de présenter cette technique.

Références du chapitre 3

- (1) Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G. *Nano letters* **2007**, 7, 2196-2200.
- (2) Li, Y. Q.; Rizzo, A.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Advanced Materials* **2006**, 18, 2545-2548.
- (3) Dimitriev, O. P.; Grinko, D. a.; Noskov, Y. V.; Ogurtsov, N. a.; Pud, A. a. *Synthetic Metals* **2009**, 159, 2237-2239.
- (4) Kim, Y. H.; Sachse, C.; Machala, M. L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K. *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, 1076-1081.
- (5) Nardes, A. M.; Janssen, R. a. J.; Kemerink, M. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 865-871.
- (6) Nardes, a.; Kemerink, M.; Janssen, R. *Physical Review B* **2007**, 76, 1-7.
- (7) Clevios <http://clevios.com/en/home/clevios-homepage.aspx>.
- (8) Haverinen, H. M.; Myllyla, R. A.; Jabbour, G. E. *Applied Physics Letters* **2009**, 94.
- (9) Nguyen, H. T.; Pham, T. N.; Koh, K. H.; Lee, S. *Physica Status Solidi (a)* **2012**, 5.
- (10) Tan, Z.; Zhang, F.; Zhu, T.; Xu, J.; Wang, A. Y.; Dixon, J. D.; Li, L.; Zhang, Q.; Mohnney, S. E.; Ruzyllo, J. *Nano letters* **2007**, 7, 3803-7.
- (11) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, 51, 913 - 915.
- (12) Thèse de H.Choukri, H. **2008**.
- (13) Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F. *Nature* **1997**, 389, 827-829.
- (14) Ocean Nanotech http://www.oceannanotech.com/spec.php?cid=40&pid=23&s_id=106.
- (15) Protière, M.; Nerambourg, N.; Renard, O.; Reiss, P. *Nanoscale research letters* **2011**, 6, 472.
- (16) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Journal of American Chemical Society* **1993**, 115, 8706-8715.
- (17) Peng, Z. a; Peng, X. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 183-4.
- (18) Yu, W. W.; Peng, X. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2002**, 41, 2368-2371.
- (19) Coe-sullivan, S.; Woo, W.-keung; Steckel, J. S.; Bawendi, M.; Bulovi, V. *Organic Electronics* **2003**, 4, 123-130.
- (20) Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* **1994**, 370, 355-357.
- (21) Kim, L.; Anikeeva, P. O.; Coe-Sullivan, S. A.; Steckel, J. S.; Bawendi, M. G.; Bulović, V.; Bulović, V. *Nano Letters* **2008**, 8, 4513-4517.

- (22) Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. *Analytical chemistry* **2003**, 75, 6544-54.
- (23) Comelec http://www.comelec.ch/comelec_maitrise_parylene.html.
- (24) Bourvon, H.; Calvez, S. Le; Kanaan, H.; Meunier Della gatta, S.; Philippot, C.; Reiss, P. *Journal of Photonics for Energy* **2012**, 2.
- (25) Thuy, U. T. D.; Reiss, P.; Liem, N. Q. *Applied Physics Letters* **2010**, 97, 193104.

Chapitre 4

Une nouvelle technique de dépôt des QDs: le Langmuir-Schaeffer Stamping

Introduction	137
I. Développement d'une technique originale de dépôt des QDs.....	138
A. Principe de la méthode	138
B. Etude et optimisation de la qualité des dépôts de QDs.....	139
1. Caractérisation de l'état des couches de QDs pendant la compression.....	139
2. Qualité des films de QDs avant et après transfert.....	142
II. Caractérisation in-situ par GISAXS.....	145
A. Principe de l'expérience	145
1. Objectifs de l'expérience	145
2. Configuration du banc d'expérience.....	145
B. Exploitation des clichés GISAXS.....	146
1. Théorie du GISAXS adaptée à nos analyses	146
2. Exploitation des clichés sous PYMCA et MATLAB.....	147
3. Résultats.....	148
III. Application de la méthode aux QDLEDs.....	153
A. Performances électro-optiques de nos QDLEDs	153
B. Mécanismes physiques en jeu dans les QDLEDs.....	155
1. Injection directe ou transfert d'énergie par résonnance ?.....	155
2. Optimisation du matériau ETL	158
3. Influence de la position des QDs dans l'empilement	162
Conclusions générales du chapitre 4.....	166
Références du chapitre 4	167

Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous avons présenté nos premiers travaux sur les OLEDs et QDLEDs développées à l'aide de techniques de dépôts par voie liquide. Nous avons pu exposer les performances de nos dispositifs et mettre en avant les avantages et inconvénients de diverses méthodes de dépôts. Le fait de travailler sur des plaques de 200mm de diamètre s'est avéré être un réel challenge car certaines techniques de dépôt, des QDs notamment, se sont révélées être très difficiles à mettre en œuvre correctement sur nos véhicules de tests disposés sur des plaques de verre de diamètre 200mm. Nous nous sommes confrontés à trois problèmes principaux:

- Le coût prohibitif des techniques de dépôts de QDs liées au spin-coating. Les pertes de matériaux y sont trop conséquentes pour envisager de travailler à l'échelle de plaques de 200mm de diamètre,
- L'inhomogénéité des dépôts par voie liquide et principalement celle des dépôts de QDs. Si les films de QDs ne sont pas homogènes et continus, les dispositifs en fonctionnement sont inhomogènes en couleur et l'intérêt de l'utilisation des QDs se retrouve amoindri.
- Les faibles performances de nos QDLEDs en comparaison avec l'état de l'art. Il faudrait pouvoir travailler avec des empilements de petites molécules et mieux contrôler l'épaisseur du film de QDs qui devrait être de quelques monocouches.

Déplorant l'efficacité limitée de notre première stratégie, nous avons cherché à surmonter ces trois obstacles. Dans ce but, nous avons développé une technique originale de dépôt des QDs basée sur le stamping et sur la technique de Langmuir-Schaeffer. Notre méthode est très économique en matériau, produit des films homogènes et continus et permet de travailler par voie sèche avec un empilement de films minces organiques déposés par évaporation de petites molécules. L'objet de ce chapitre est donc d'expliquer le principe de cette technique de dépôt dans un premier temps, ensuite de caractériser les dépôts de QDs obtenus et finalement de présenter les performances électro-optiques des dispositifs QDLEDs développés.

1. Développement d'une technique originale de dépôt des QDs

A. Principe de la méthode

Notre méthode repose sur le couplage de deux techniques différentes : le stamping et le Langmuir-Schaeffer. Pour cette raison, nous appelons cette technique le Langmuir Schaeffer Stamping (ou LSS). Ces deux techniques ont été présentées dans le chapitre 2 de façon détaillée. Les dépôts sont faits avec une cuve de Langmuir photographiée Figure 4 - 1. Dans la littérature, la cuve de Langmuir est surtout utilisée pour déposer des couches moléculaires. Dans notre cas, nous avons décidé de disperser les QDs à la surface de l'eau déionisée de la cuve. Les QDs sont recouverts de ligands organiques hydrophobes, qui vont permettre la flottaison des QDs à la surface.

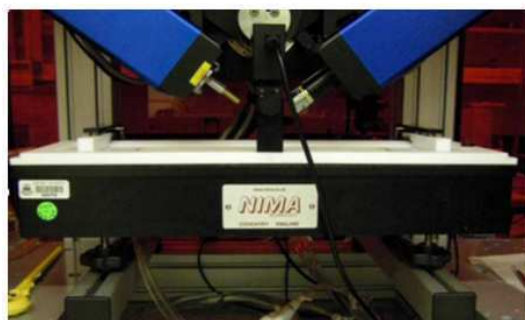


Figure 4 - 1 : Cuve de Langmuir et Microscope à angle de Brewster

La première étape du process consiste à disperser des QDs à la surface de l'eau, sous forme de plusieurs gouttes réparties de façon homogène. Le chloroforme est utilisé comme solvant des QDs pour sa grande volatilité et sa faible miscibilité avec l'eau. Après dispersion des QDs et évaporation du chloroforme, deux barrières viennent comprimer les nanocristaux tandis que la pression de surface est mesurée à l'aide d'une balance de Wilhelmy. La vitesse de fermeture des barrières est quant à elle contrôlée automatiquement.

Lorsque les nanocristaux sont compactés et que la pression de surface atteint une valeur donnée, un tampon de PDMS est approché doucement à la surface de l'eau puis est retiré délicatement. Les nanocristaux restent à la surface du PDMS car ils sont hydrophobes. Après un léger recuit entre 70 et 120°C destiné à faire évaporer les résidus de solvant ou d'eau, les nanocristaux peuvent enfin être transférés en boîte à gants sur les couches de petites molécules (ou de polymères) et les dernières couches peuvent être évaporées.

L'ensemble du process est illustré Figure 4 - 2.

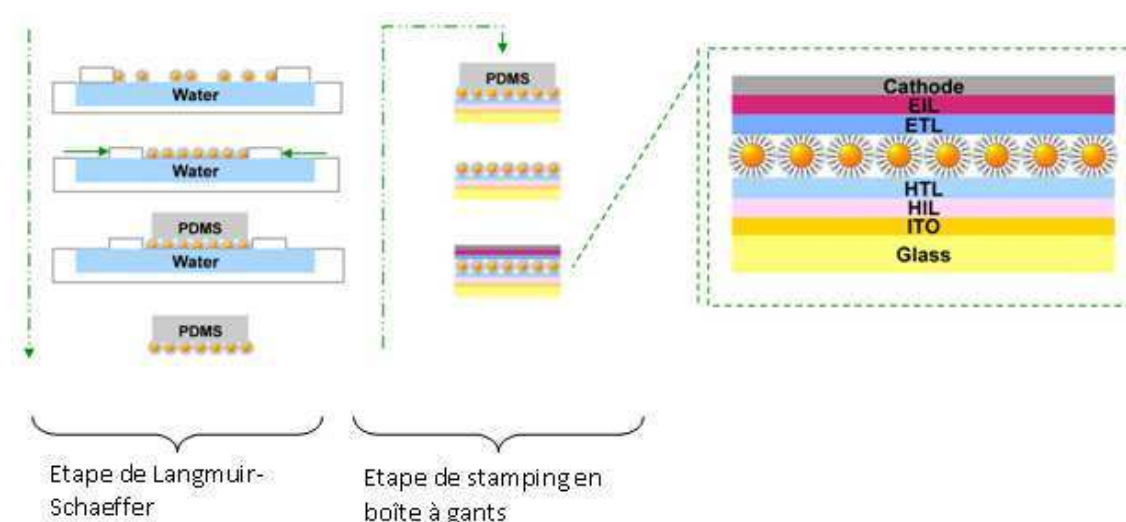


Figure 4 - 2 : Principe du Langmuir-Schaeffer stamping

En reprenant un tableau présenté dans le chapitre 2, reproduit et complété par notre technique, le Tableau 4 - 1, nous observons que grâce à la technique du LSS, seuls les avantages du stamping et du Langmuir-Schaeffer sont conservés.

	Méthodes basées sur le spin coating				Jet d'encre	Langmuir-Schaeffer	Langmuir-Schaeffer Stamping
	Solutions de départ	QDs dans polymère	Ségrégation de phase	Stamp			
Facilité	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
Contrôle de l'épaisseur	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
"Patternable"	✗	✗	✗	✓	✓	✗	✓
Homogénéité sur des surfaces de quelques cm ²	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✓
Sans solvant	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✓
Reproductible	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
Economique	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✓
Sur wafer	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓

Tableau 4 - 1 : Caractéristiques de notre méthode et des méthodes utilisées auparavant dans la littérature (du point de vue du dépôt de QDs sur une plaque de 200mm de diamètre)

B. Etude et optimisation de la qualité des dépôts de QDs

1. Caractérisation de l'état des couches de QDs pendant la compression

Interprétation des isothermes « pression de surface en fonction de l'aire »

Pour des films moléculaires, l'interprétation des courbes isothermes « Pression de surface vs. Aire par molécule » est souvent représentée comme sur la Figure 4 - 3, à gauche. On y observe un palier

de transition entre la phase liquide et la phase solide, lorsque les ligands se réorganisent pour minimiser la surface du film condensé.

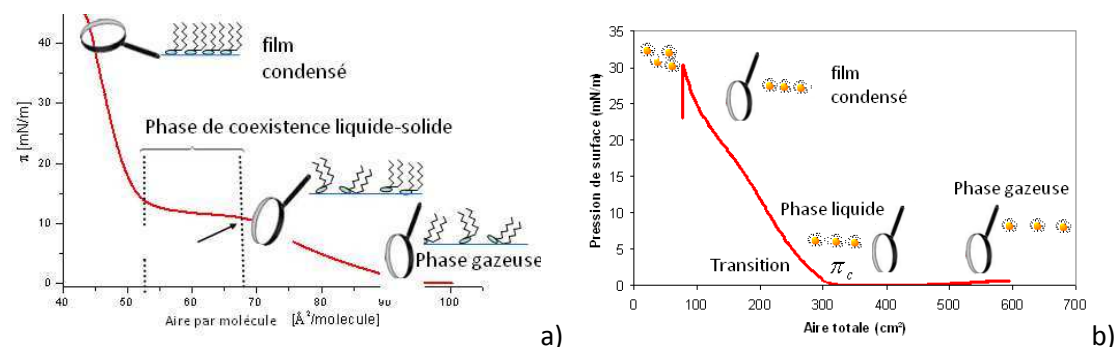


Figure 4 - 3 : Interprétation de l'isotherme « pression de surface vs. Aire par molécule » pour des films moléculaires (a) et pour les QDs (b)

Dans notre cas, les isothermes sont quelques peu différents. Ce palier n'existe pas réellement. Ceci peut s'expliquer par le fait que les ligands entourent complètement les QDs, contrairement aux molécules. La phase de réarrangement d'orientation des ligands n'a donc pas lieu d'être.

Lorsque la distance entre les barrières (et donc la surface) est grande, les nanocristaux sont très éloignés les uns des autres et la pression en surface reste inchangée après l'ajout de ces derniers sur l'eau (zone gaz). A une surface donnée, les nanocristaux commencent à se chevaucher, ce qui change la pression en surface (zone liquide). Enfin, lorsque les nanocristaux sont complètement repoussés les uns sur les autres (zone solide), la pression en surface augmente fortement, jusqu'à ce que le film formé finisse par craquer : c'est le collapse. En général, après le collapse, des lignes semblables à celles représentées sur la Figure 4 - 4 apparaissent. Elles sont dues aux forces de cisaillement produites par la fermeture des barrières. Si les dépôts de nanocristaux sont effectués après le collapse comme sur la Figure 4 - 4, nous aurons donc des agglomérats sur nos dispositifs qui seront de ce fait inhomogènes.

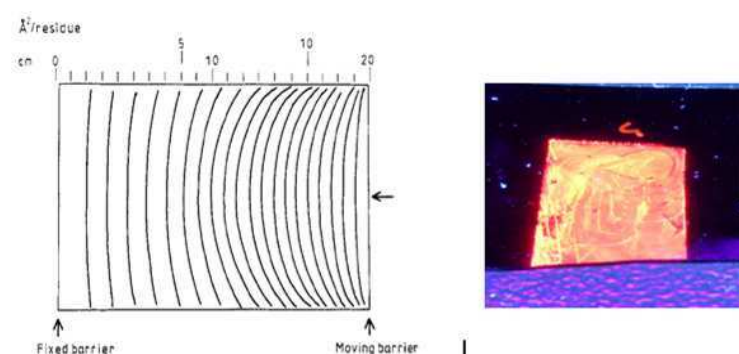


Figure 4 - 4 : Forces de cisaillement après le collapse des films (à gauche) ¹ et exemple de films déposés sur silicium et observé sous lumière UV (à droite).

Pour nos dispositifs, il est essentiel de former des films compacts, continus et proches de la monocouche. L'idéal est donc de venir récupérer les QDs avec le stamp de PDMS juste avant le

collapse, au moment où les QDs sont parfaitement compactés mais juste avant que les lignes dues au collapse n'apparaissent. Selon notre première analyse des isothermes, il faut récupérer les QDs pour une pression de surface de 30mN/m.

Caractérisation in-situ par Microscope à Angle de Brewster

Afin de vérifier les hypothèses précédentes d'interprétation des isothermes, nous avons utilisé un Microscope à Angle de Brewster (ou BAM) pour observer la formation du film continu de QDs durant leur compression. Le principe du BAM a été expliqué dans le chapitre 2. Il repose sur l'existence d'un angle dit de Brewster à partir duquel aucun faisceau incident sur l'eau n'est réfléchi.

Pour observer nos films, nous avons tout d'abord dispersé 30 μ l de solution de QDs à 10mg/ml à la surface de l'eau. Ensuite, nous avons réglé la hauteur du BAM jusqu'à l'obtention d'images nettes. Celles-ci sont présentées en Figure 4 - 5.

Ces images montrent la compression des nanocristaux lors de la fermeture des barrières en Téflon. Lorsque la pression de surface commence à augmenter, cela signifie que les nanocristaux commencent à s'effleurier. De grands trous subsistent au début de la compression, comme sur l'image prise à 5mN/m. Ensuite, à partir de 30mN/m, les trous sont de moins en moins visibles et le film de QDs à la surface est homogène et continu. Cette valeur est la même que celle pour laquelle la courbe isotherme, présentée juste avant, change de pente. Cette pression de surface de 30mN/m peut donc être considérée comme étant une valeur seuil à partir de laquelle nous pouvons faire nos dépôts.

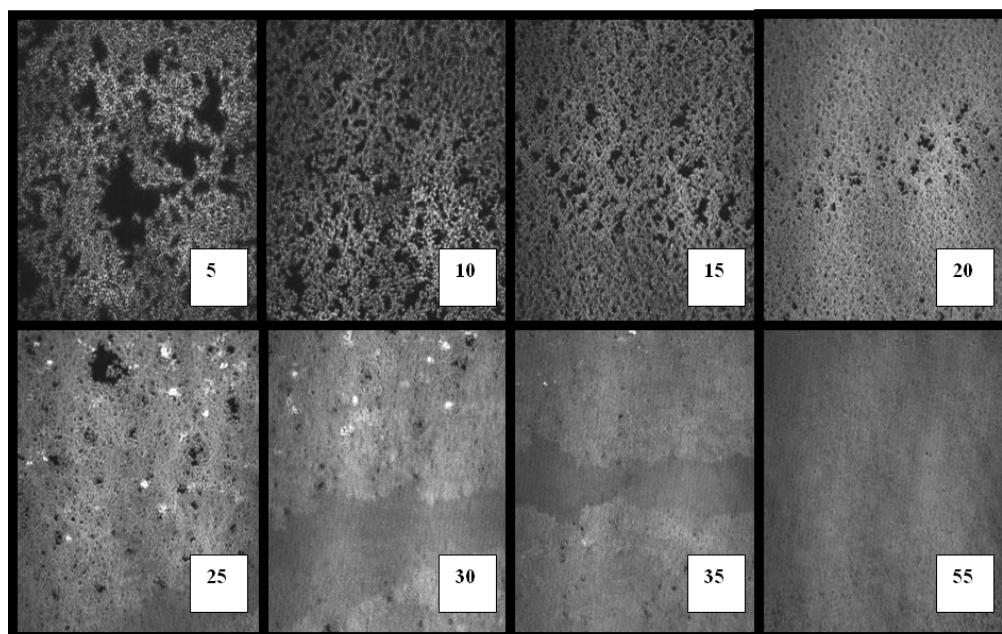


Figure 4 - 5 : Images obtenues grâce au BAM de la compression des QDs à la surface de l'eau. Les valeurs données correspondent à la pression de surface au moment de la prise d'image, en mN/m.

2. Qualité des films de QDs avant et après transfert

Qualité des films de QDs avant transfert

Influence de la concentration des solutions de QDs

Nous avons voulu étudier l'influence de la concentration initiale de la solution contenant les nanocristaux sur les propriétés des films incorporant des QDs. Pour cela, nous avons dispersé deux solutions de concentration différentes de QDs dans le chloroforme, à 10mg/ml et à 1mg/ml. Nous avons ensuite observé sous lampe UV les dépôts, Figure 4 - 6. La quantité de matière dispersée est quant à elle restée constante.

La comparaison des photos de la figure 4-6 montre clairement que, pour une même quantité de matière dispersée, les films sont beaucoup plus continus et homogènes avec une concentration de nanocristaux faible. Une simple constatation permet d'expliquer ce phénomène. Lorsqu'on observe la dispersion goutte à goutte des QDs sur l'eau à l'aide d'une lampe UV, on visualise très clairement la formation d'un vortex au moment où la goutte tombe sur l'eau. Ce vortex provient de l'évaporation très rapide du chloroforme et provoque un mouvement des QDs qui se dispersent sur un périmètre donné en s'éloignant du lieu de dispense de la goutte. Lorsque la concentration de QDs est élevée, une agglomération des QDs dans ces zones périphériques apparaît, agglomération beaucoup plus faible lorsque la concentration est plus faible. De plus, à faible concentration, nous dispersons beaucoup plus de gouttes de solution, les zones de dispersion sont donc plus nombreuses et la répartition des QDs est beaucoup plus homogène.

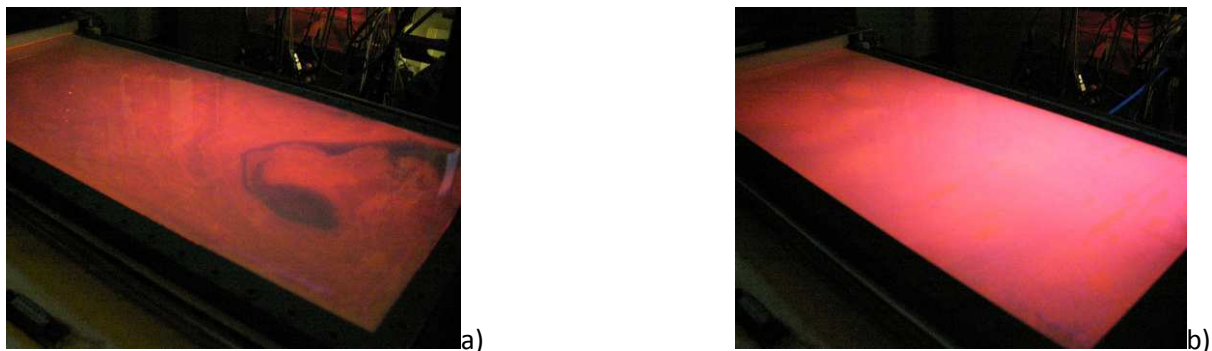


Figure 4 - 6 : Influence de la concentration de la solution de QDs sur l'homogénéité des dépôts (a: 10mg/ml, b : 1mg/ml)

Dans la suite de ces études, nous travaillerons donc avec une solution de QDs de concentration 1mg/ml.

Influence de la vitesse de fermeture des barrières

En illuminant les QDs pendant la phase de compression, nous avons remarqué que la vitesse de fermeture des barrières influence fortement l'état des films. Pour cette raison, et après divers tests à différentes vitesses, nous avons choisi de travailler à une vitesse de 1cm /min. Les barrières mettent donc une minute pour parcourir 5mm chacune. A ce rythme, une compression peut durer 30 minutes, ce qui laisse le temps aux QDs de s'organiser à la surface de l'eau en une couche homogène.

Qualité des films de QDs après transfert

Nous venons d'analyser la qualité des films de QDs avant transfert, quand ils sont encore à la surface de l'eau. Voyons maintenant si les deux étapes de transfert, sur le stamp puis sur les substrats, ne détériorent pas leur qualité.

La Figure 4 - 7 est une photographie de stamps sous UV, recouverts de QDs par notre méthode. Les QDs recouvrent les stamps de manière homogène et continue. Après transfert sur nos couches pré-déposées de petites molécules, on observe nettement le design de nos diodes par complémentarité, ce qui prouve que le transfert des QDs sur ces couches est efficace.

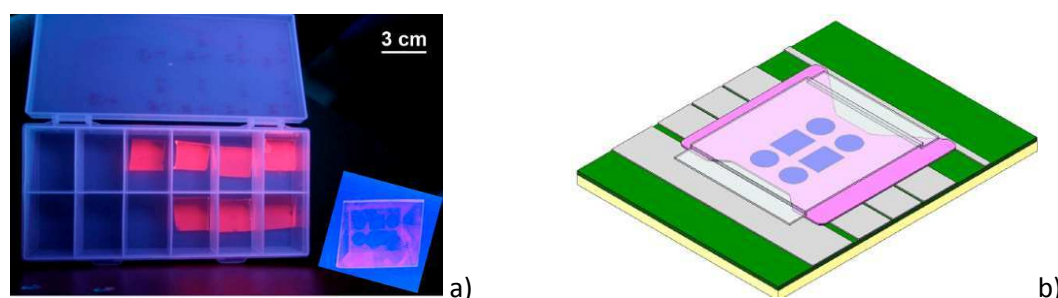


Figure 4 - 7 : Stamps sous UV avant et après transfert sur un substrat (a) et rappel du motif du véhicule de test (b)

Différentes caractérisations ont été réalisées ensuite pour vérifier la qualité des dépôts de QDs, présentées Figure 4 - 8. L'image réalisée avec un microscope optique démontre la continuité du film de QDs que l'on distingue du substrat de silicium. L'image MEB est, quant à elle, beaucoup plus résolue et permet de visualiser le nombre de couches transférées, qui est de l'ordre de quelques monocouches, 2 ou 3 par endroit. Le taux de couverture de cet échantillon est très élevé, de l'ordre de 95%. Par AFM, nous évaluons la rugosité RMS à 3.2nm.

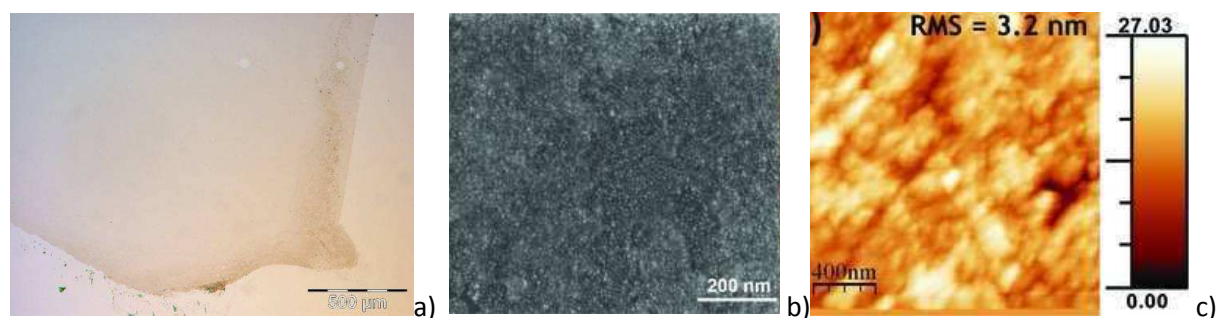


Figure 4 - 8 : Observation de nos dépôts par microscopie optique (a), microscopie électronique à balayage (b) et AFM (c). La rugosité RMS du film de QDs est de 3.2nm.

Ces diverses observations permettent de mettre en évidence les qualités de notre méthode sur plusieurs points :

- La phase de compression des QDs à la surface de l'eau offre la possibilité d'obtenir des dépôts compacts et homogènes
- Les deux étapes de transfert, eau vers stamp et stamp vers substrat, se révèlent être, elles aussi, efficaces et permettent de travailler à sec sur des petites molécules, contrairement aux techniques présentées précédemment.
- Enfin, après dépôt, les films de QDs présentent peu ou pas de craquelures et restent homogènes.

En résumé, la technique de dépôt originale que nous avons développée possède de nombreux atouts. Tout d'abord, elle est très économique en matériau. C'est un point crucial pour envisager une potentielle industrialisation. Ensuite, elle permet d'obtenir des dépôts de nanocristaux homogènes. Ce point sera développé dans la seconde partie de ce chapitre. Enfin, grâce à cette technique sèche, l'usage de petites molécules organiques est possible pour la réalisation des QDLEDs, ce qui est une excellente nouvelle du point de vue des performances des dispositifs.

II. Caractérisation in-situ par GISAXS

Grâce aux méthodes de microscopie, nous avons pu obtenir des informations quantitatives sur la qualité de nos films. Nous savons que ces dépôts sont a priori de bonne qualité mais nous n'avons aucune information quantitative sur l'agencement des QDs les uns par rapport aux autres. Pour obtenir ces informations, nous avons mis en place une expérience de Diffusion des Rayons-X aux petits angles incidents (Grazing Incidence Small- Angle X-Ray Scattering ou GISAXS).

A. Principe de l'expérience

1. Objectifs de l'expérience

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, grâce au GISAXS, il est possible de sonder la surface d'un échantillon nanométrique afin d'analyser sa structure. Dans notre cas, nous allons disperser nos nanocristaux à la surface d'une cuve de Langmuir et analyser l'état de la surface créée à l'aide du faisceau incident de rayons X configuré en mode GISAXS.

Les objectifs de cette expérience de GISAXS sont multiples :

- Nous souhaitons utiliser la technique du GISAXS pour suivre l'organisation des QDs pendant la phase de compression, pour savoir si les nanocristaux s'organisent selon un ordre cristallin donné.
- Par ailleurs, nous aimerions connaître la distance moyenne entre les nanocristaux. C'est une donnée extrêmement importante pour nos applications car si la distance entre les QDs est trop grande, la couleur émise par nos dispositifs risque de manquer de pureté car la recombinaison ne se fera pas au sein des QDs.

2. Configuration du banc d'expérience

Notre expérience s'est déroulée au sein de la ligne ID10 de l'*ESRF* dirigée par le Dr Konovalov.

Une cuve de Langmuir est placée sur le trajet optique d'un faisceau monochromatique de rayons X. L'angle d'incidence de ce faisceau est très faible et inférieur à l'angle critique, de manière à ce que sa réflexion sur le dioptre eau/air soit totale. Un capteur CCD permet de détecter le faisceau réfléchi dans deux dimensions. L'étude consiste à analyser la diffusion en réflexion, dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence. La configuration de l'expérience et des différents angles entrant

en jeu pour l'analyse est donnée Figure 4 - 9. Un masque (ou beam stopper) est placé aux très petits angles pour limiter l'intensité du faisceau réfléchi et ne pas saturer le détecteur.

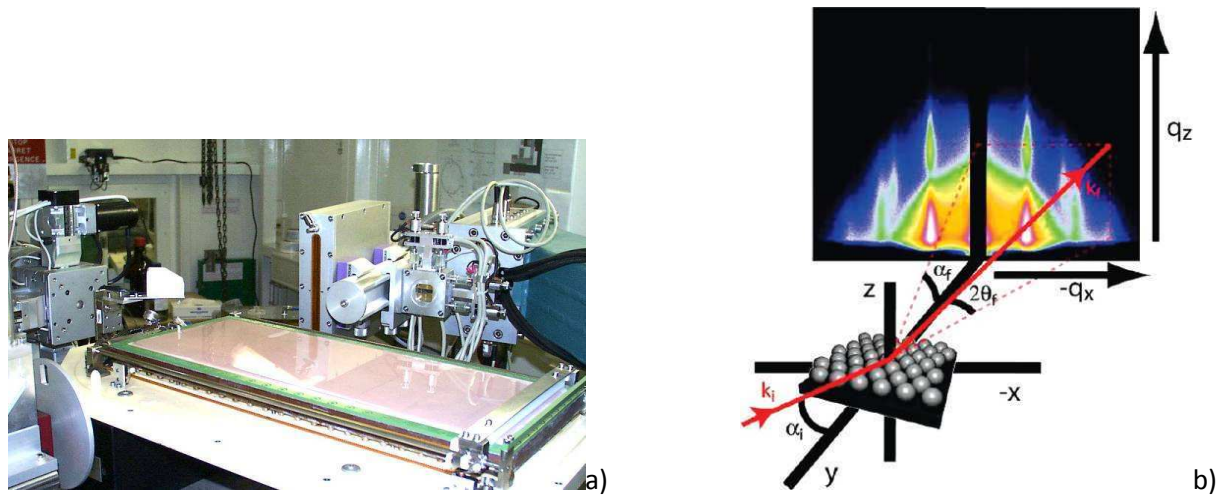


Figure 4 - 9 : Configuration de notre expérience avec la cuve de Langmuir, le faisceau incident de rayons X et le détecteur (a), rappel de la configuration des angles d'après une image de Heitsch² (b)

L'énergie du rayon incident est de 13.3keV soit une longueur d'onde de 0.9302 Å. Pour ce dioptré eau/air et cette longueur d'onde, l'angle critique de réflexion totale α_c est de 0,092°. L'angle d'incidence α_i de notre faisceau a, quant à lui, été réglé à 70% de cet angle critique, soit 0,065°.

La réflexion totale de notre faisceau s'accompagne d'une onde évanescente dans l'eau; celle-ci se propage le long de l'interface, et son amplitude décroît exponentiellement avec la profondeur. Dans notre configuration et à notre angle d'incidence, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente est de 64 Å. Elle est donc de l'ordre de grandeur de nos nanocristaux. Pour notre étude, l'angle d'incidence ne variant pas, la profondeur de pénétration est constante.

B. Exploitation des clichés GISAXS

1. Théorie du GISAXS adaptée à nos analyses

La théorie du GISAXS permet de relier l'intensité reçue par le détecteur à plusieurs paramètres dépendant de l'organisation de la couche sondée.

Le vecteur de diffusion \vec{q} est défini comme $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ avec \vec{k}_i et \vec{k}_f les vecteurs d'onde incident et diffusé respectivement, Figure 4 - 9. L'interaction étant élastique, nous avons :

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| \text{ et } |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{ Equation 4 - 1.}$$

Pour le GISAXS, les composantes vectorielles de \vec{q} sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} q_x &= k_o [\cos(2\theta_f) \cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)] \\ q_y &= k_o [\sin(2\theta_f) \cos(\alpha_f)] \\ q_z &= k_o [\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)] \\ k_o &= 2\pi / \lambda \end{aligned}$$

Equations 4 - 2

Ces formules seront simplifiées pour le traitement des clichés (voir le code MATLAB en Annexe).

L'intensité lumineuse $I(q)$ diffusée est proportionnelle au facteur de Vineyard $V(q_z)$, au facteur de structure $S(q_x)$ de la monocouche de nanocristaux et à un facteur de forme moyen $\bar{P}(q_x, q_z)$ du nanocristal ne dépendant que de sa géométrie :

$$I(q) \propto V(q_z) S(q_x) \bar{P}(q_x, q_z) \text{ Equation 4 - 3}$$

Il est possible de déterminer analytiquement ces 3 facteurs. La revue de Renaud et al.³ ou l'article de Heitsch² détaillent notamment ces calculs. Dans notre cas, nous n'avons pas poussé notre étude jusqu'aux simulations pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les clichés obtenus n'ont pas révélé la présence d'un ordre cristallin dans le film, comme nous allons le voir. L'intérêt des simulations s'est donc retrouvé amoindri. Malgré tout, sans ces simulations théoriques, nous sommes parvenus à extraire certains résultats d'analyse intéressants que nous allons présenter dans la suite.

2. Exploitation des clichés sous PYMCA et MATLAB

Les données brutes obtenues par l'expérience sont des fichiers .edf. Pour visualiser les images brutes non traitées, nous avons utilisé le logiciel PYMCA, dont l'interface est reproduite en Figure 4 - 10, téléchargeable sur le site de l'ESRF. Grâce à ce logiciel, il est possible d'obtenir des coupes verticales ou horizontales, afin d'extraire certaines informations de manière qualitative. Ce logiciel permet aussi de transformer les fichiers .edf en fichiers .dat, qui contiennent quant à eux les informations d'intensité lumineuse captées en fonction des coordonnées « colonne/rangée ». Ce sont ces

informations que nous exploitons ensuite sous MATLAB. Quelques lignes de codes nous ont été nécessaires pour le traitement. Elles sont données en Annexe.

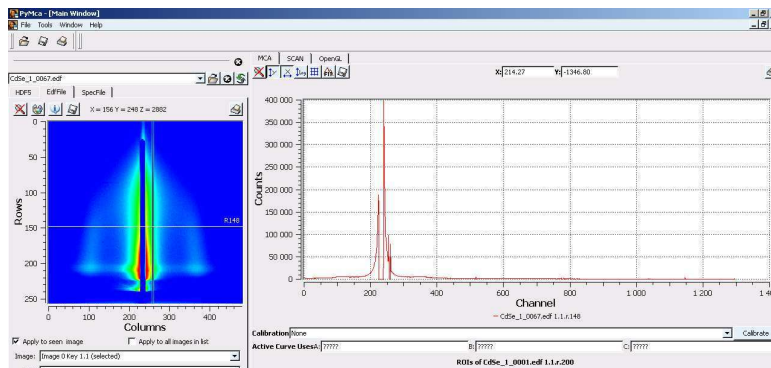


Figure 4 - 10 : Interface du logiciel PYMCA pour l'analyse des données GISAXS

3. Résultats

Etude de l'organisation des nanocristaux au sein du film pendant la compression

Nous avons calculé la quantité de matière nécessaire pour notre expérience en émettant les hypothèses suivantes :

- Organisation cristalline de type hexagonal des nanocristaux, comme le CdSe massif. Ceci impose que la surface d'un nanocristal soit de $S = \frac{3\sqrt{3}}{2} R^2$ avec R le rayon total (QD+ligand)
- Surface totale lorsque les QDs seront totalement comprimés : 170 cm²
- Rayon du nanocristal : 3nm et rayon total R (QD + ligand) : 5nm
- Densité des nanocristaux de CdSe : 5.65 g/cm³ et densité des ligands 1 g/cm³

D'après ces hypothèses de départ, il faut disperser 0.26mg de nanocristaux, soit 260µl de solution de QDs à 1mg/ml. C'est la quantité de matière que nous avons dispersé. La concentration de 1mg/ml a été choisie pour des raisons d'homogénéité.

Analyse des clichés GISAXS

Les clichés GISAXS dans l'espace réciproque d'une de nos expériences sont reproduits Figure 4 - 12. Plusieurs remarques peuvent être faites dans le cadre d'une première analyse de ces clichés. Tout d'abord, nous nous attendions à observer plusieurs pics de Bragg, signes d'un ordre cristallin périodique à l'échelle des nanocristaux. En effet, lorsqu'un motif périodique est illuminé par des rayons X, ces rayons peuvent interférer de manière constructive selon les conditions de la loi de Bragg ($2d\sin\theta=n\lambda$ avec d la période du motif, θ le demi-angle de déviation, λ la longueur d'onde du

faisceau incident et n un entier), comme représenté Figure 4 - 11. Dans notre cas, si nos nanocristaux étaient organisés selon un ordre particulier, des pics de Bragg devraient apparaître. Ce n'est pas le cas. Seuls deux pics symétriques, relatifs à la distance moyenne entre les nanocristaux, sont visibles sur le cliché.

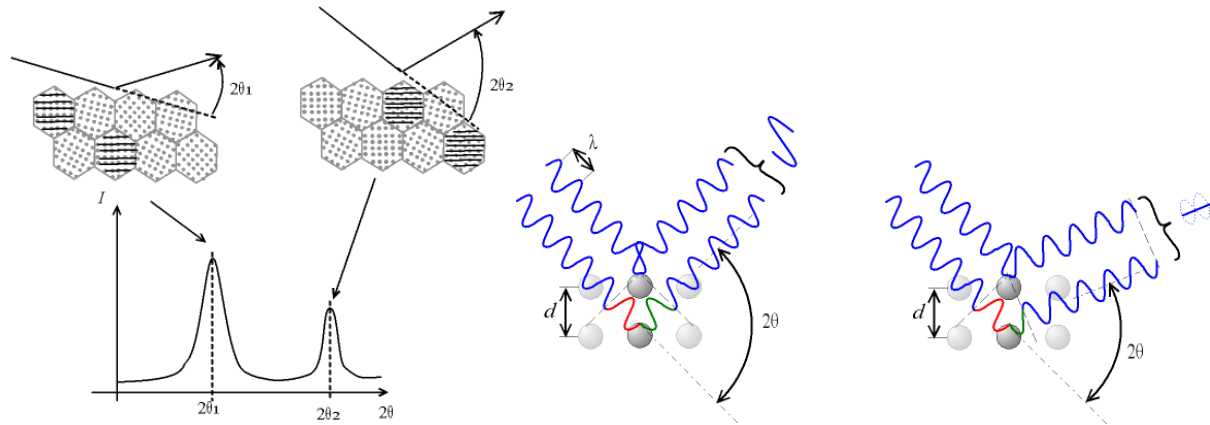


Figure 4 - 11 : Exemple de pics de Bragg (à gauche) et principe de la loi de Bragg $2d\sin\theta=n\lambda$ (à droite)

Ensuite, au fur et à mesure de la compression, un arc apparaît autour de ces deux pics. C'est un signe d'une augmentation de la rugosité de la couche qui se collapse sans doute. En effet, lorsque la rugosité d'une surface augmente, les faisceaux sont réfléchis avec des angles très variables. Ce pic apparaît après 30mN/m. Ceci renforce nos observations précédentes selon lesquelles le collapse se déclenche peu après cette pression de surface seuil.

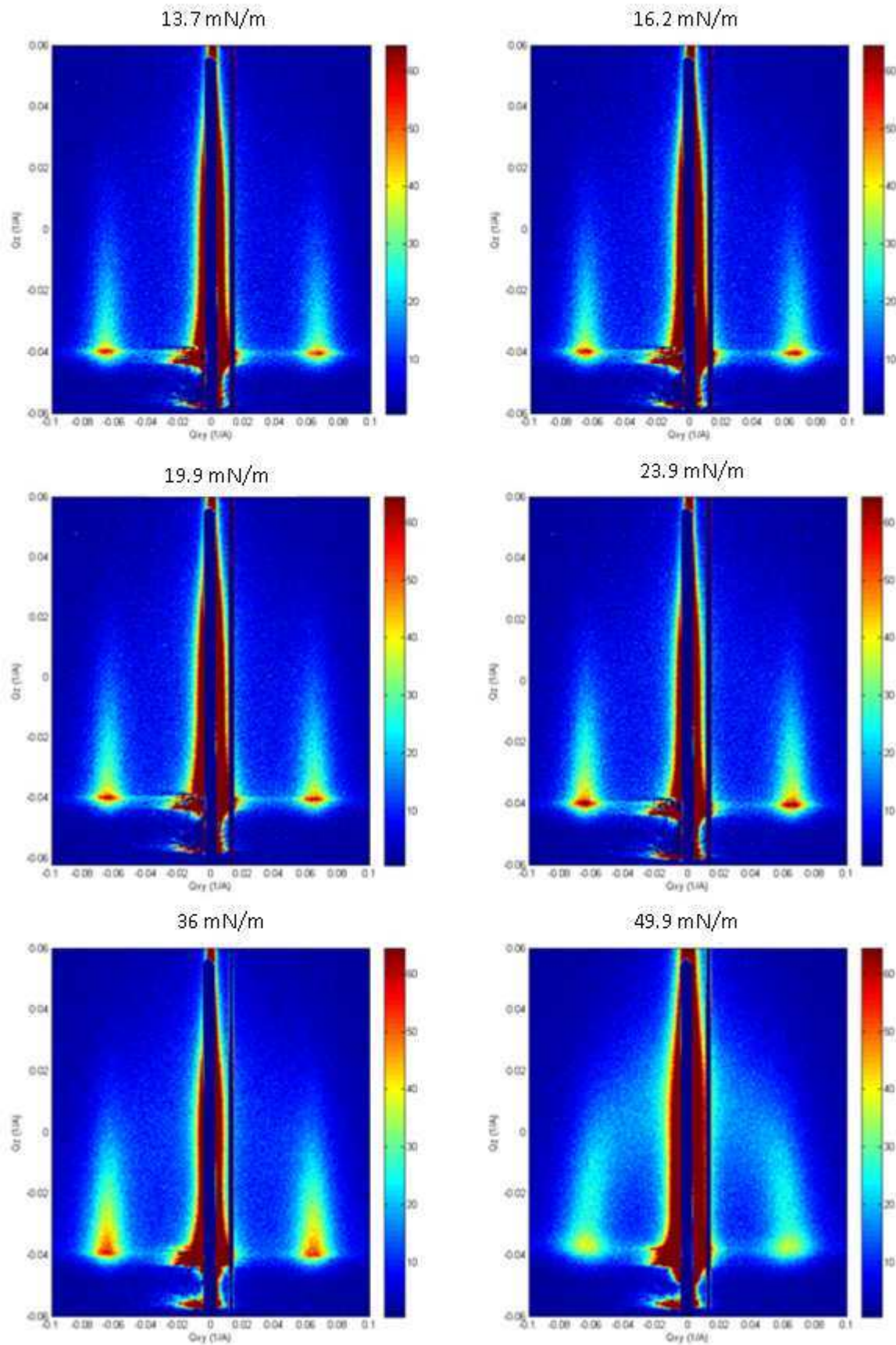


Figure 4 - 12 : Clichés GISAXS obtenus lors de la compression des QDs, présentés dans l'espace réciproque. Deux pics symétriques sont observables ainsi qu'un arc qui apparaît à forte pression de surface.

Intégration des intensités sur une zone donnée

Un autre résultat d'analyse nous a paru intéressant. En intégrant sur une zone donnée comprenant le pic observé, et en traçant le graphe « intégrale des intensités en fonction de la pression de surface », voici ce que nous obtenons, Figure 4 - 13.

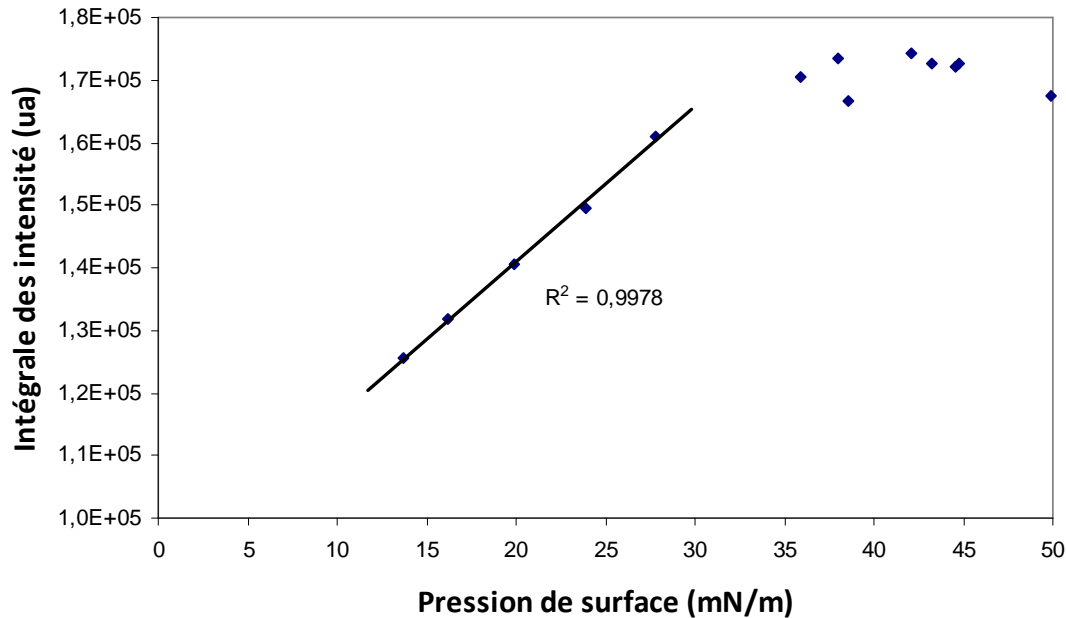


Figure 4 - 13 : Intégrale des intensités en fonction de la pression de surface. Les intégrales ont été faites sur une zone donnée de 100x120pixels.

Deux phases sont observables dans ce graphe. Dans un premier temps, l'intégrale des intensités varie linéairement avec la pression de surface, jusqu'à environ 30mN/m. Ensuite, lorsque cette pression seuil est dépassée, l'intégrale des intensités reste constante jusqu'à des valeurs de pression de surface élevée.

Ce résultat peut être interprété de la façon suivante. Jusqu'à 30-35mN/m, la compression des nanocristaux est homogène et la densité surfacique des nanocristaux augmente de manière linéaire elle aussi, sous forme de monocouche. Ensuite, après 35mN/m, la pression de surface augmente fortement tandis que l'aire reste pratiquement constante. Dans ce cas, la densité surfacique des nanocristaux n'évolue pratiquement plus, et donc l'intensité détectée reste constante.

Cette analyse nous permet donc de visualiser un peu mieux les phénomènes physiques mis en jeu lors de la compression des nanocristaux.

Etude de la distance moyenne séparant les nanocristaux

La position des deux pics observés sur nos clichés permet de déterminer l'évolution de la distance moyenne entre les nanocristaux pendant la compression.

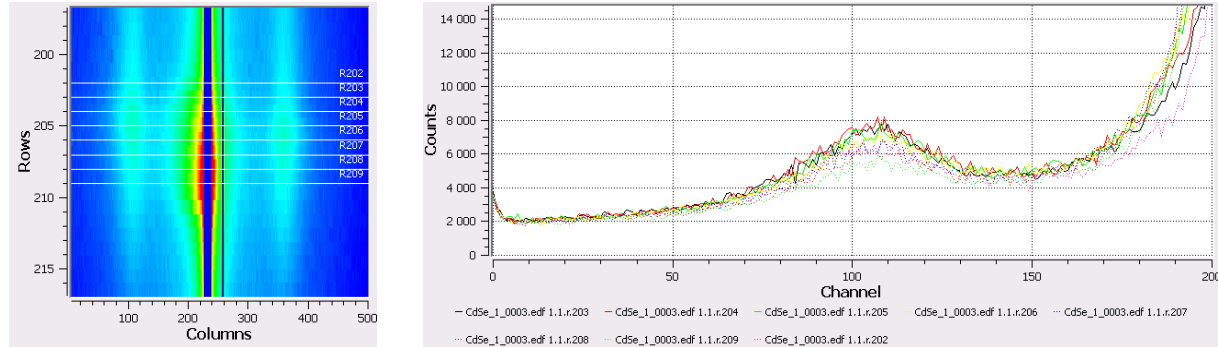


Figure 4 - 14 : Image brute sous PYMCA (à gauche) et coupes horizontales (à gauche)

Pour cela, il suffit de repérer les maxima d'intensités dans les coupes horizontales, Figure 4 - 14, puis de transformer les angles réels dans l'espace réciproque et d'utiliser la formule suivante :

$$d = \frac{2\pi}{q_{xpic}}$$

Equation 4 - 4

Il existe une incertitude de 4 pixels sur le choix des maxima, qui se reporte sur les valeurs de distance. Les variations de distance pendant la compression étant de l'ordre de cette incertitude, nous avons juste calculé une distance moyenne entre les nanoparticules à 30mN/m : elle est de 9,5 nm. Cette distance moyenne est cohérente avec la valeur de diamètre moyen d'un nanocristal entouré de ligands, que nous avons estimé à 10 nm par observation MEB.

Nous pouvons donc conclure de cette première analyse que les nanocristaux de CdSe forment un film compact pendant leur compression.

En résumé, grâce au GISAXS, nous avons confirmé la pertinence de notre technique de dépôt de QDs. Notre expérience a montré que le Langmuir-Schaeffer Stamping permet de comprimer les nanocristaux de manière homogène. Des films compacts sont formés à la surface de l'eau et la distance moyenne entre les nanocristaux correspond au diamètre des nanoparticules, ce qui confirme la compacité des monocouches. En procédant au transfert sur stamp vers 30-35mN/m, nous pouvons être certains de la qualité de nos films.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons présenter les performances de QDLEDs développées par le LSS et nous étudierons les mécanismes physiques en jeu dans nos dispositifs.

III. Application de la méthode aux QDLEDs

Dans cette troisième et dernière partie, nous allons appliquer notre technique de Langmuir Schaeffer Stamping (LSS) pour développer des QDLEDs. Nous allons donc présenter les performances de nos dispositifs et ensuite nous décrirons les mécanismes physiques en jeu dans ces dispositifs. Nous présenterons pour cela une étude sur les matériaux permettant de mieux comprendre la physique des QDLEDs.

A. Performances électro-optiques de nos QDLEDs

Tout d'abord, nous allons présenter les caractéristiques d'une des diodes typiques que nous avons obtenues, ensuite nous étudierons plus en profondeur les mécanismes physiques qui permettent aux QDLEDs d'émettre des photons.

L'empilement de la diode que nous avons choisi de mettre en valeur dans ce paragraphe est présenté figure 4-15. Les petites molécules sont évaporées thermiquement sur un substrat de verre recouvert d'un film d'ITO, tandis que les QDs de CdSe/ZnS sont déposés par LSS selon la technique exposée dans le paragraphe précédent. Le transfert des QDs sur le stamp de PDMS a été réalisé à 30mN/m.

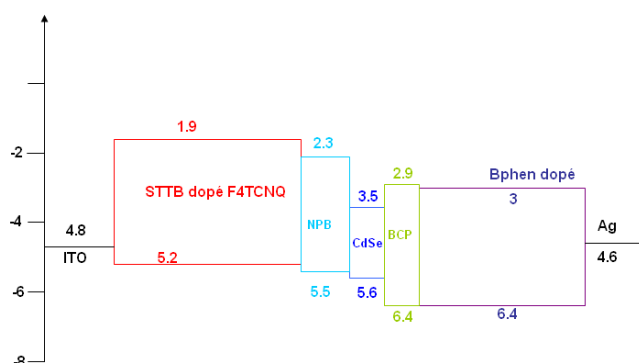


Figure 4 - 15 : Schéma énergétique de l'empilement de la QDLED présentée ici (échelle en eV). Les petites molécules sont évaporées tandis que les QDs de CdSe/ZnS sont déposés par LSS.

Nous avons choisi de travailler avec le BCP comme transporteur d'électrons (ETL) et bloqueur de trous car, dans la littérature, c'est un matériau communément utilisé dans les empilements QDLEDs ⁴
5.

Pour cette diode, les courbes de densité de courant et luminance en fonction de la tension sont données Figure 4 - 16. En traits pleins, ce sont les caractéristiques de la QDLEDs, tandis qu'en pointillés, ce sont celles d'une diode référence sans QDs.

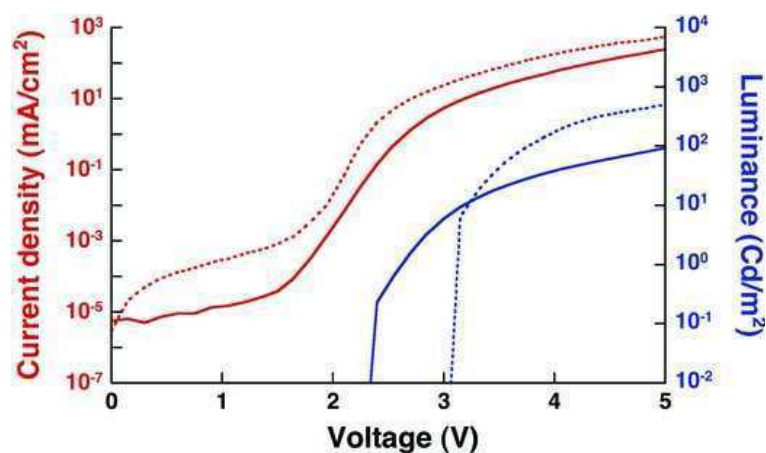


Figure 4 - 16 : Densité de courant et luminance d'une QD-LED (Figure 4 - 15) en fonction la tension appliquée. La tension seuil est faible, de l'ordre de 2.4V. Les courbes en pointillés sont celles correspondantes au même dispositif mais sans QDs.

La tension de seuil du dispositif est relativement basse (2.4V), ce qui montre que l'équilibre des charges dans le composant est bien réalisé. De plus, les courants de fuites sont faibles (10^{-5} mA.cm⁻²), et comparables à ceux obtenus avec le dispositif entièrement composé de petites molécules, signe que notre film de QDs déposé par LSS est de très bonne qualité et peu rugueux, car il n'engendre pas de courants de fuites. La luminance maximale de notre QDLED est de 170 Cd.m⁻² à 6V et l'EQE maximale est de 0.11% à 2.4V. Pour le dispositif de référence sans QDs, l'EQE maximale est atteinte à 4.3V et vaut 0.12%.

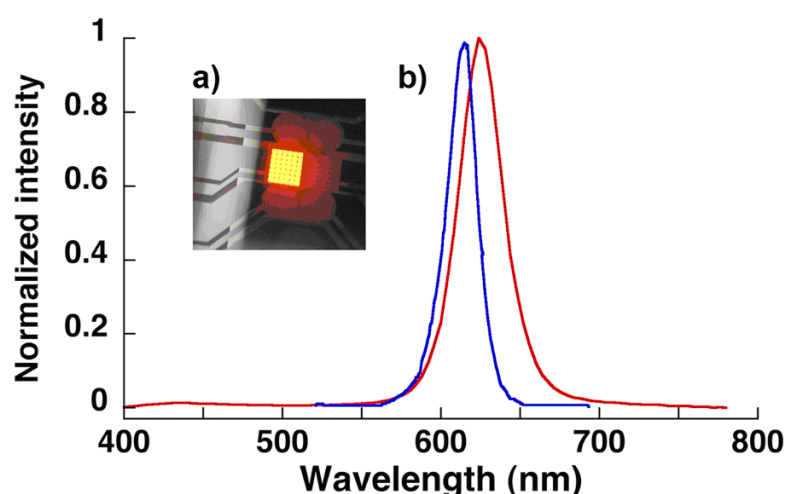


Figure 4 - 17 : a) Photographie de notre dispositif à 4V. b) Spectre de photoluminescence des QDs dans l'hexane sous une excitation de longueur d'onde 405nm (en bleu) et spectre d'électroluminescence (en rouge). Les pics sont de PL et EL sont à 620nm (FWHM de 25nm) et 628nm (FWHM 35nm) respectivement.

Les spectres de photoluminescence et d'électroluminescence de notre dispositif sont présentés Figure 4 - 17. La courbe bleue correspond à la photoluminescence (PL) des nanocristaux en solution, tandis que la courbe d'électroluminescence (EL) du dispositif est donnée en rouge. Un léger décalage vers le rouge de 8nm et un élargissement de 10nm entre PL et EL sont observables. Ces changements sont dus au fait que les QDs interagissent différemment sous forme de films ou en solutions, le confinement quantique s'en trouve quelque peu réduit ⁶. Lorsqu'elles sont tracées dans le diagramme de chromaticité de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), les coordonnées CIE de notre dispositif sont (0.57 ; 0.4) et correspondent à une couleur orange-rouge. Cette émission est notamment visible sur la photographie donnée Figure 4 - 17.

Au vu de ces résultats, nous pouvons dire que nos performances sont nettement plus encourageantes que celles obtenues par voie liquide mais qu'elles restent en termes d'efficacité assez modestes par rapport à l'état de l'art. En revanche, il est à noter que nos dispositifs sont plus grands et que de plus, ils sont caractérisés hors boîte à gants. Nos faibles efficacités résultent sans doute d'un problème d'architecture de l'empilement, car la diode de référence présente les mêmes caractéristiques. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *Advanced Materials* ⁷. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux mécanismes physiques de l'émission dans les QDLEDs, afin d'améliorer nos dispositifs.

B. Mécanismes physiques en jeu dans les QDLEDs

Dans cette partie, nous allons nous attarder sur les mécanismes permettant l'émission dans les QDLEDs. Nous allons tâcher de mieux comprendre la physique du transport de charges et de création des excitons dans les QDLEDs. Nous espérons ainsi améliorer les performances et l'efficacité de nos dispositifs.

1. Injection directe ou transfert d'énergie par résonance ?

Dans les QDLEDs, deux processus principaux sont pressentis pour expliquer l'émission des QDs, l'injection directe et le transfert d'énergie par résonance (ou FRET) ^{8 9 10 11 12}. Figure 4 - 18 nous illustrons ces deux mécanismes concurrentiels. Lorsqu'une tension positive est appliquée sur l'anode d'ITO et que la masse est placée à la cathode d'argent, une injection de porteurs de charges dans la structure a lieu. Des trous sont injectés de l'anode d'ITO vers un matériau transporteur de trous (le TPD dans le cas présenté) et de l'autre côté, des électrons sont injectés de la cathode d'argent vers un matériau transporteur d'électron (l' AlQ_3 ici). Ces porteurs diffusent ensuite vers l'électrode

opposée, et donc vers les QDs, sous l'effet du champ électrique appliqué. Ensuite, la formation d'exciton peut se faire au niveau des QDs (I) ou au niveau des matériaux adjacents (II). Ces excitons peuvent ensuite se désexciter avec émission de photons : il y a électroluminescence.

Pour le mécanisme (I), nous parlerons d'injection directe de charge. Dans ce cas, les porteurs de charge sont directement injectés dans les QDs où ils forment des excitons qui se désexcitent radiativement.

Pour le mécanisme (II), il s'agit d'un phénomène de transfert dit de Förster.

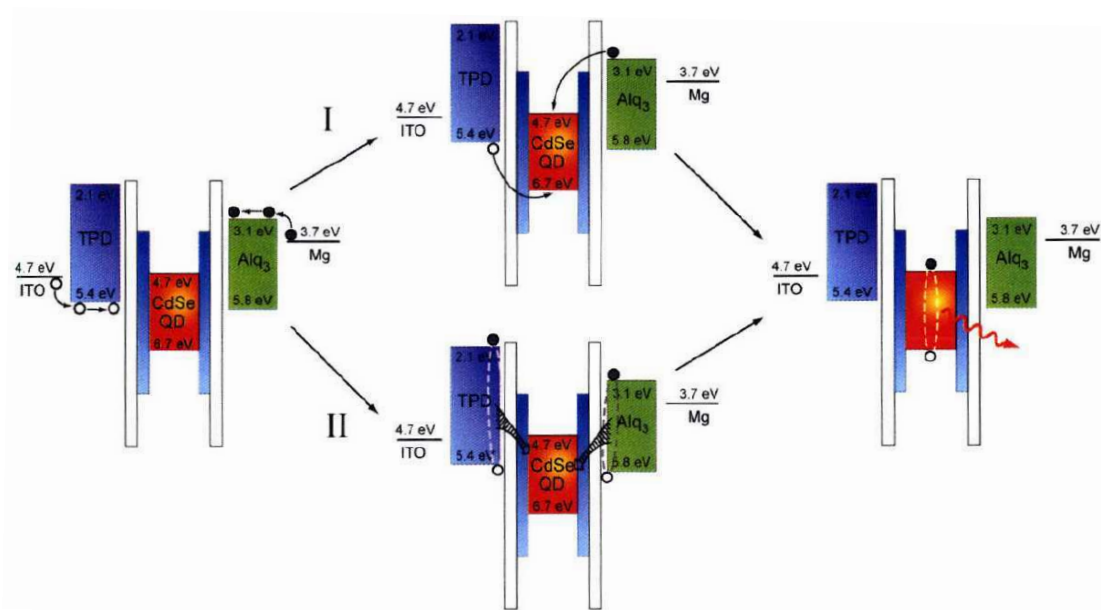


Figure 4 - 18 : Deux des principaux mécanismes en jeu dans les QDLEDs : I) l'injection directe et II) le transfert d'énergie. La figure provient de la thèse de Polina Anikeeva¹¹

Mécanisme de transfert d'énergie entre donneurs et accepteurs

De manière générale, il existe plusieurs façons de transférer de l'énergie d'une molécule excitée donneuse d'énergie à une molécule accepteuse d'énergie.

Il peut y avoir transfert radiatif d'énergie en deux étapes. Dans un premier temps, il y a émission de photon par un donneur excité D^* selon le processus $D^* \rightarrow D + h\nu$. Ensuite, les photons émis peuvent être absorbés par l'accepteur A : $h\nu + A \rightarrow A^*$. L'accepteur excité A^* peut ensuite se désexciter par émission de photon.

Un transfert d'énergie non-radiatif peut également avoir lieu. Par définition, lors d'un transfert non-radiatif, il n'y a pas émission de photon. Un transfert non-radiatif d'énergie peut se produire selon deux processus :

- Si l'interaction est de courte distance et concerne un recouvrement des nuages électroniques des deux molécules, alors, c'est un transfert dit de Dexter. Dans ce processus, il y a transfert de charges entre donneur et accepteur. Pour que ce mécanisme ait lieu, il faut que les

molécules soient très proches et que leurs fonctions d'ondes se recouvrent de façon importante.

- Si l'interaction se fait à plus grande distance (entre 3 et 10nm) et qu'elle est de type dipôle-dipôle, c'est un transfert dit de Förster. Dans ce cas, ce ne sont plus des charges mais bien de l'énergie qui est transférée non radiativement entre donneur et accepteur. Ce transfert de Förster est aussi appelé transfert d'énergie par résonnance ou FRET pour Förster Resonant Energy Transfer.

Le transfert d'énergie par résonnance

Nous allons détailler ici un peu plus le concept de transfert d'énergie par résonnance de Förster. Comme nous l'avons vu, ce transfert d'énergie non radiatif (c'est-à-dire sans émission de lumière) est gouverné par une interaction dipôle-dipôle entre deux molécules (donneur et accepteur d'énergie)¹⁰. Ce phénomène dépend du recouvrement spectral existant entre le spectre d'émission du donneur d'énergie et le spectre d'absorption de l'accepteur. La distance spatiale entre accepteur et donneur joue également un rôle important, Figure 4 - 19.

Le recouvrement des spectres peut se caractériser grâce à l'intégrale de recouvrement J suivante¹³.

$$J = \int f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad \text{Equation 4 - 5}$$

avec f_D l'intensité de la fluorescence émise par le donneur à une longueur d'onde donnée λ , ϵ_A le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur.

La Figure 4 - 19 permet de mieux comprendre le processus de transfert entre donneur et accepteur. Après absorption d'un photon par le donneur, l'énergie est transférée par résonnance, c'est-à-dire à énergie égale, à un état excité $E_A^{1,*}$ de l'accepteur. Après dissipation non radiative de l'énergie en excès, une émission par fluorescence se fait chez l'accepteur.

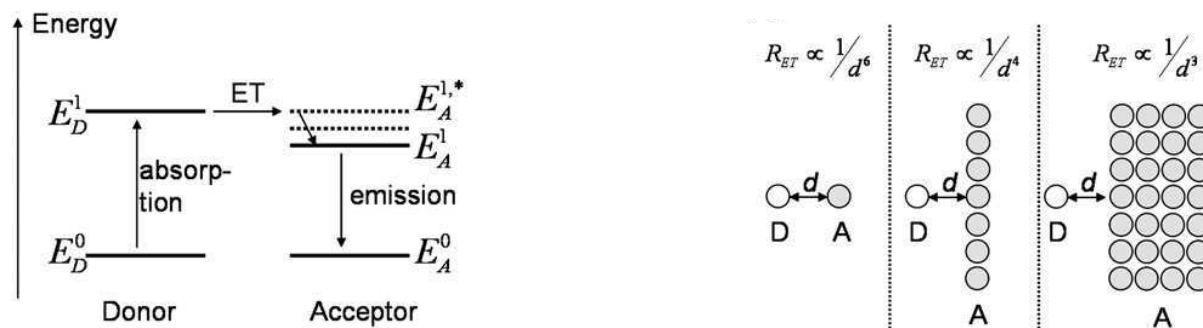


Figure 4 - 19 : Processus d'échange non radiatif entre donneur et accepteur (à gauche) ; dépendance du taux de transfert d'énergie R_{ET} en fonction de la distance entre donneur et accepteur (à droite)¹⁰

Dans la suite, nous allons essayer de mieux comprendre quel est le mécanisme préférentiel dans nos QDLEDs.

2. Optimisation du matériau ETL

Afin de mieux comprendre le fonctionnement de nos QDLEDs et d'optimiser leurs performances, notre première étude a porté sur l'optimisation du matériau transporteur d'électrons. Le problème d'équilibre de charges dans ce type de dispositif est en effet bien connu ^{14 15}. Nous souhaitons connaître l'influence des niveaux HOMO/LUMO des matériaux ETL sur les caractéristiques électro-optiques des dispositifs. Pour cela, nous avons testé 4 matériaux différents dans un empilement de référence. Les mêmes épaisseurs ont été conservées pour chacune des 4 expériences.

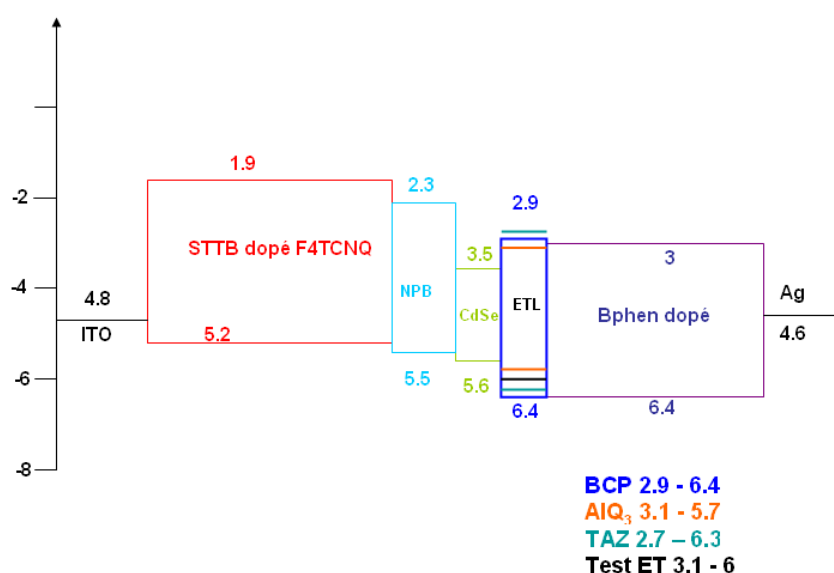


Figure 4 - 20 : Empilement type utilisé pour ces expériences. Les niveaux HOMO/LUMO sont donnés en eV.

La Figure 4 - 20 présente les matériaux utilisés ainsi que leurs niveaux HOMO/LUMO. Les quatre matériaux ETL de cette étude possèdent des niveaux HOMO/LUMO différents, ce qui leur confère des propriétés distinctes. Le BCP par exemple est connu pour être un excellent bloqueur de trous car son niveau HOMO est très bas (6.4eV) comparativement aux autres.

Les dispositifs ont été fabriqués selon la technique évoquée dans la première partie de ce chapitre. Les petites molécules ont été évaporées, tandis que les QDs ont été déposés par LSS.

Caractérisations électro-optiques

En Figure 4 - 21, nous donnons les caractéristiques J-V de nos échantillons.

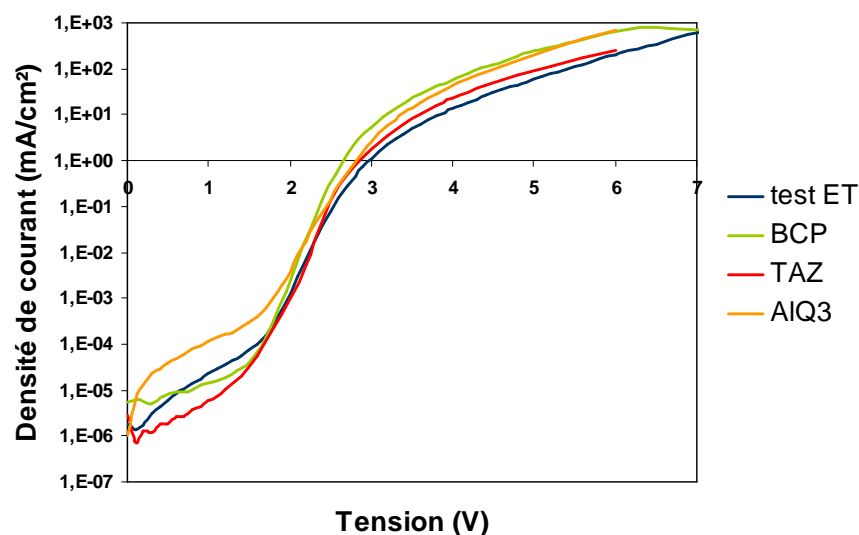


Figure 4 - 21 : Courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée sur les 4 dispositifs étudiés et sur une référence sans QDs

Globalement, les diodes sont bien redressées et les courants de fuites sont faibles, de l'ordre de 10^{-5} mA/cm². Un point est cependant à noter dans ces courbes : pour la diode AIQ₃, le courant de fuite est 10 fois plus élevé que pour les autres diodes (10^{-4} mA/cm² au lieu de 10^{-5} mA/cm²). Ceci provient sans doute du fait que le niveau LUMO de l'AIQ₃ est élevé en comparaison de ceux des autres matériaux. En conséquence, la barrière énergétique que les électrons doivent surmonter est plus faible, le courant d'électrons est donc plus fort et le courant de fuite des électrons s'en trouve renforcé.

La Figure 4 - 22 présente les courbes de Luminance en fonction de la tension appliquée sur nos dispositifs.

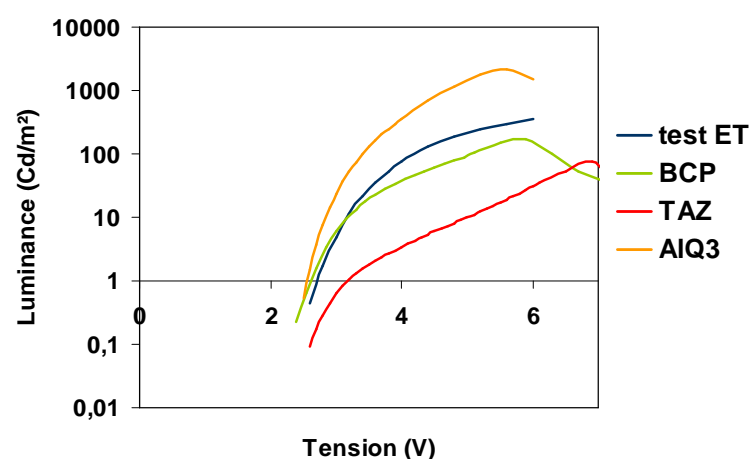


Figure 4 - 22 : Courbes de luminance en fonction de la tension, pour les 4 dispositifs étudiés

Cette figure nous permet d'observer plusieurs propriétés intéressantes :

Tout d'abord, la tension seuil des 4 dispositifs n'est pas identique pour tous les dispositifs. Par exemple, pour atteindre 1Cd/m^2 , 2.5V sont nécessaires au dispositif AlQ_3 tandis qu'il faut 3V pour le dispositif à bases de TAZ. Là encore, ceci est imputable aux niveaux LUMO des différents matériaux. Pour le TAZ, la barrière énergétique que doivent surmonter les électrons est plus élevée que pour l' AlQ_3 .

De même, les luminances maximales obtenues sont différentes. Vers 6V, avec l' AlQ_3 , les 1000Cd/m^2 sont atteints tandis que pour le TAZ, la luminance maximale est dix fois moins élevée, de l'ordre de 100Cd/m^2 .

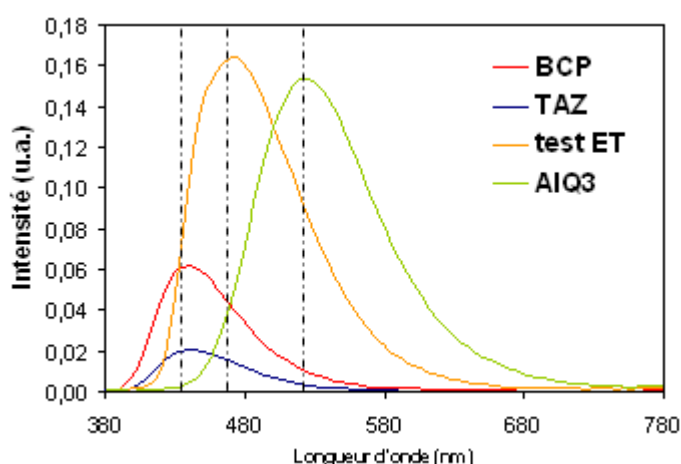


Figure 4 - 23 : Spectres des 4 dispositifs de référence sous une tension appliquée de 5 V. Les QDs ne sont pas présents dans ces empilements.

Sur la Figure 4 - 23 nous présentons les spectres des 4 dispositifs de référence sous une tension appliquée de 5 V, dispositifs dans lesquels les QDs ne sont pas intégrés. Les pics d'émission des dispositifs à base de BCP et de TAZ se situent autour de 440nm, tandis que ceux des dispositifs à base de test ET et d' AlQ_3 se localisent respectivement à 470 et 525nm. C'est un point intéressant car ces pics correspondent parfaitement aux pics d'émission de trois matériaux : le NPB (à 440nm), le test ET (à 470nm) et l' AlQ_3 (à 530nm). Cela signifie que pour les dispositifs à base de BCP et de TAZ, l'émission de lumière est celle caractéristique du NPB. Les trous sont donc bloqués au niveau des matériaux bloqueurs de trous et restent confinés au niveau du NPB, où ils se recombinent avec des électrons pour émettre des photons. Dans les cas des dispositifs à base de test ET et d' AlQ_3 , le blocage des trous est beaucoup moins efficace car les niveaux HOMO de ces matériaux sont plus faibles. La recombinaison ne se fait donc plus au niveau du NPB mais au niveau du test ET ou de l' AlQ_3 respectivement.

Cette analyse permet de comprendre les mécanismes régissant le comportement des porteurs dans nos dispositifs. Nous allons essayer maintenant de transposer cette étude aux dispositifs QDLEDs.

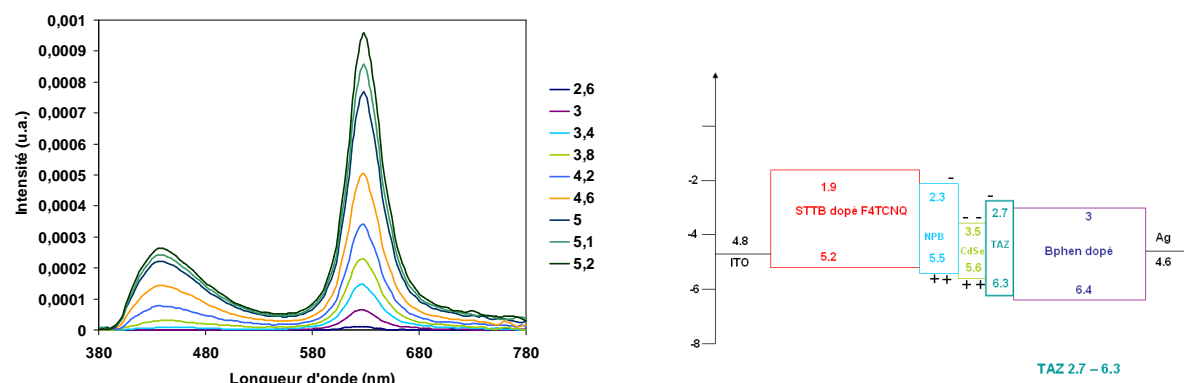


Figure 4 - 24 : Spectres d'électroluminescence du dispositif à base de TAZ en fonction de la tension appliquée et représentation de la localisation des porteurs, trous (+) et électrons (-)

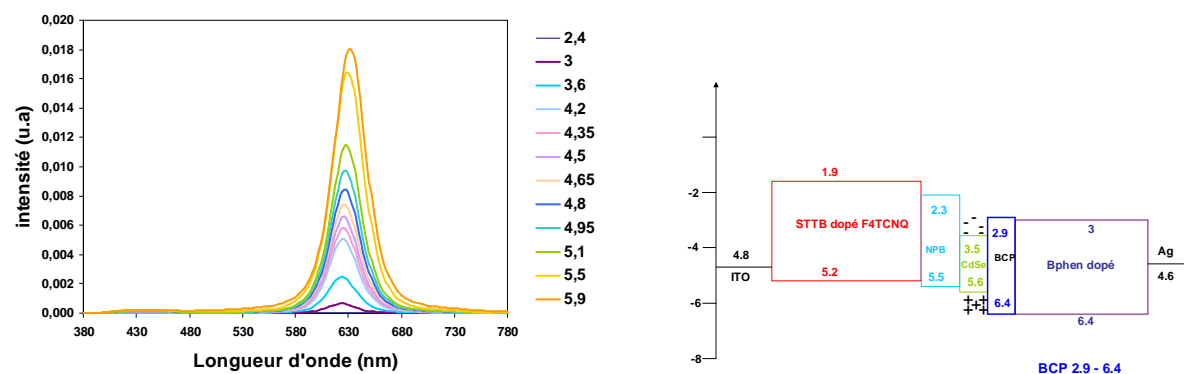


Figure 4 - 25 : Spectres d'électroluminescence du dispositif à base de BCP en fonction de la tension appliquée et représentation de la localisation des porteurs, trous (+) et électrons (-)

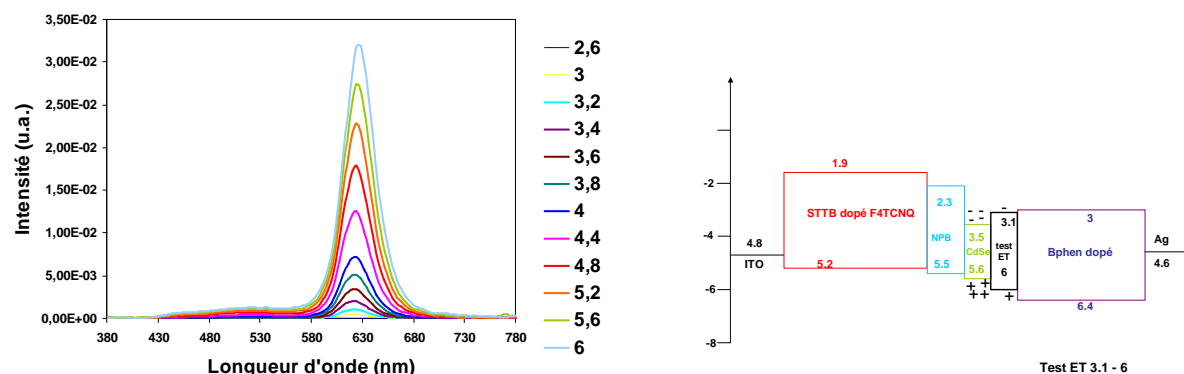


Figure 4 - 26 : Spectres d'électroluminescence du dispositif à base de test ET en fonction de la tension appliquée et représentation de la localisation des porteurs, trous (+) et électrons (-)

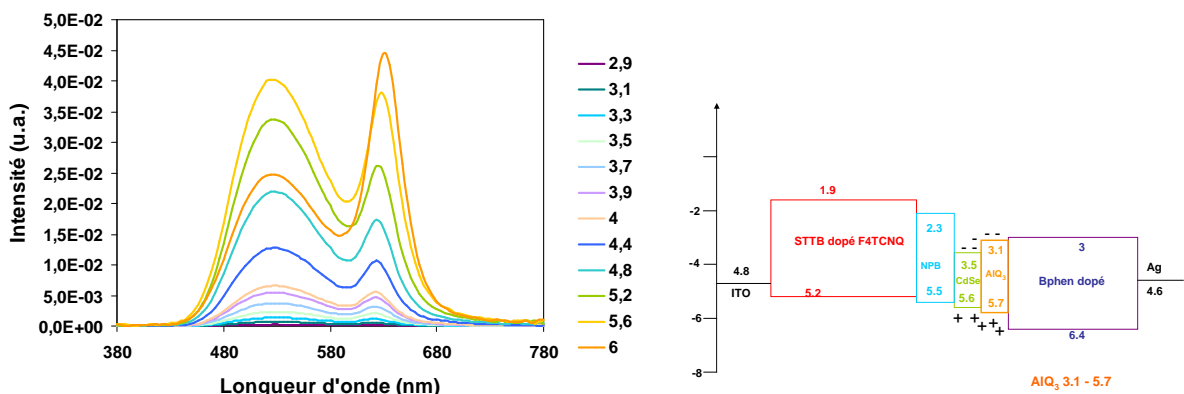


Figure 4 - 27 : Spectres d'électroluminescence du dispositif à base d'AlQ₃ en fonction de la tension appliquée et représentation de la localisation des porteurs, trous (+) et électrons (-)

L'analyse des spectres d'électroluminescence des Figure 4 - 24 à Figure 4 - 27 révèle le comportement des porteurs de charges et permet de mieux comprendre les mécanismes de recombinaison dans nos diodes. A côté de chaque spectre, nous avons ajouté un schéma énergétique avec notamment une représentation de la localisation des trous (+) et électrons (-). Ces schémas énergétiques montrent que globalement le confinement des électrons est relativement maîtrisé car le niveau LUMO du NPB est suffisamment élevé tandis que celui des trous est plus incertain et dépend de la position du niveau HOMO des matériaux ETL.

Tout d'abord, sur tous les spectres d'électroluminescence et quel que soit le matériau ETL, une composante rouge-orangée intense apparaît à 630nm : elle est caractéristique de l'émission des QDs. Par ailleurs, selon le matériau ET/HB, on voit apparaître ou pas une composante autre que celle des QDs sur le spectre. Pour le dispositif à base d'AlQ₃ (et plus légèrement pour le test ET), une composante apparaît sur les spectres, de longueur d'onde correspondante à l'émission de l'AlQ₃ ou du test ET respectivement. Dans ces cas, les trous ne sont pas suffisamment bloqués par le niveau HOMO de ces deux matériaux et certains trous arrivent à se recombiner dans le matériau ETL provoquant ainsi une émission caractéristique du matériau ETL.

Pour les dispositifs à base de BCP, matériau à HOMO plus élevée, les trous sont mieux bloqués et l'émission se fait uniquement au niveau des QDs.

Enfin, pour les dispositifs à base de TAZ, l'interprétation des spectres est un peu plus fine. Deux composantes apparaissent sur les spectres, une première à 630nm, les QDs, et une seconde à 440nm. En réétudiant les courbes de spectres des références, on peut s'apercevoir que cette longueur d'onde correspond à l'émission du NPB. Le niveau LUMO du TAZ étant de 2.7eV, ce qui est relativement faible, quelques électrons, sous l'effet de la tension appliquée et sur des zones peut-être moins couvertes de QDs, seraient passés du niveau LUMO du TAZ au niveau LUMO du NPB, engendrant ainsi une recombinaison dans la couche de NPB. Ce phénomène pourrait expliquer la composante spectrale à 440nm du spectre d'électroluminescence.

Cette étude sur les matériaux ETL montre l'extrême influence des niveaux HOMO/LUMO des matériaux sur les spectres de nos QDLEDs. Ces quelques éléments étayent l'hypothèse selon laquelle c'est l'injection directe des porteurs qui régit le fonctionnement des QDLEDs dans notre configuration.

3. Influence de la position des QDs dans l'empilement

Nous allons maintenant étudier l'influence de la position des QDs dans l'empilement afin de déterminer si le transfert d'énergie de type Förster peut lui aussi être impliqué dans le mécanisme d'émission de photons dans les QDLEDs.

Comme nous l'avons vu, l'effet Förster est un phénomène de longue distance entre deux matériaux donneur-accepteur. Ce type de transfert d'énergie a généralement lieu pour une distance donneur-accepteur de 3 à 10nm. L'effet Förster dans les QDLEDs a été étudié en 2008 par Anikeeva *et al.*⁹. L'équipe du MIT a ainsi montré que selon la localisation des QDs dans un empilement donné, les performances maximales sont obtenues lorsque les QDs sont à 10nm de l'interface HTL/ETL et non pas à l'interface directe comme on pourrait le supposer.

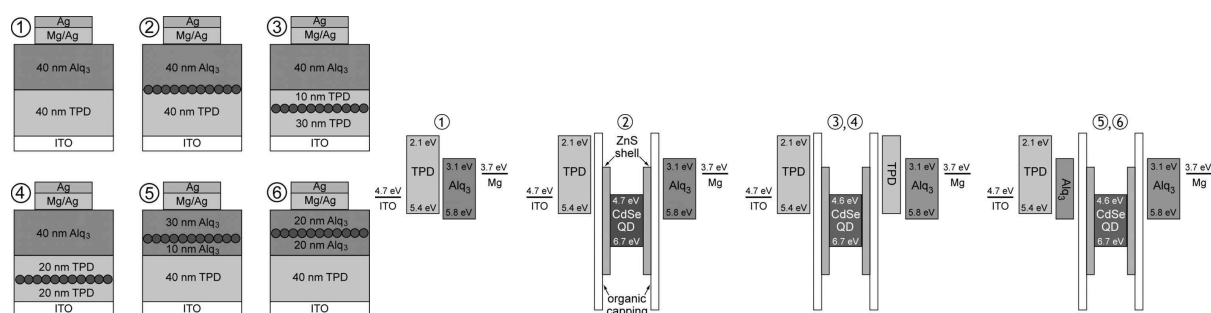


Figure 4 - 28 : Etude réalisée par Anikeeva *et al.*⁹. L'EQE maximale est obtenue pour le dispositif n°3, elle est de 2.3%.

Ces résultats ont été obtenus avec un empilement donné à base de TPD en HTL et d'AlQ₃ en ETL. L'empilement choisi est un élément à prendre en considération car ce sont les niveaux HOMO/LUMO des matériaux qui déterminent le type de mécanisme prépondérant.

Nous avons réalisé une expérience similaire. Pour cela, nous sommes partis de notre empilement à base de BCP et nous avons placé nos films de QDs à -5,0 et 5 nm de l'interface NPB/BCP, comme représenté sur la Figure 4 - 29. Les épaisseurs des matériaux n'ont pas évolué.

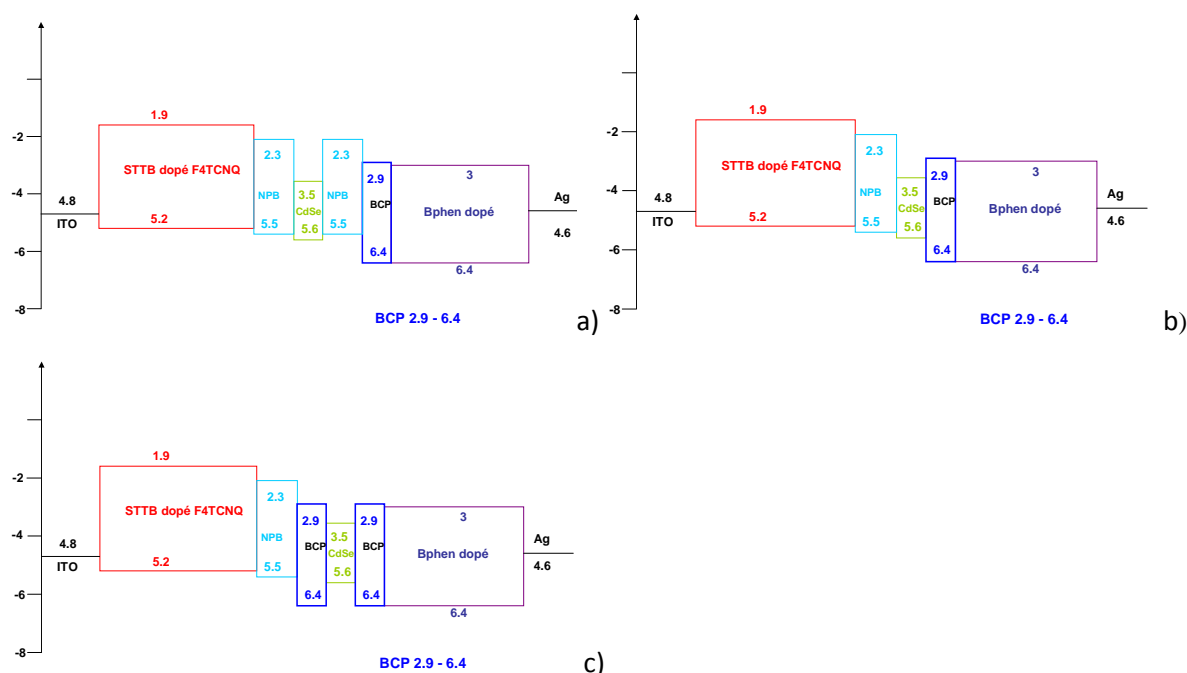


Figure 4 - 29 : Schémas énergétiques des empilements étudiés en fonction de la position des QDs. Pour le dispositif a) les QDs sont à -5nm de l'interface, pour le b) ils sont placés à l'interface et pour le c) ils sont à +5nm de l'interface

Les niveaux énergétiques de nos 3 dispositifs sont donnés par la Figure 4 - 29. En Figure 4 - 30, nous donnons les courbes J-V et L-V de nos 3 dispositifs.

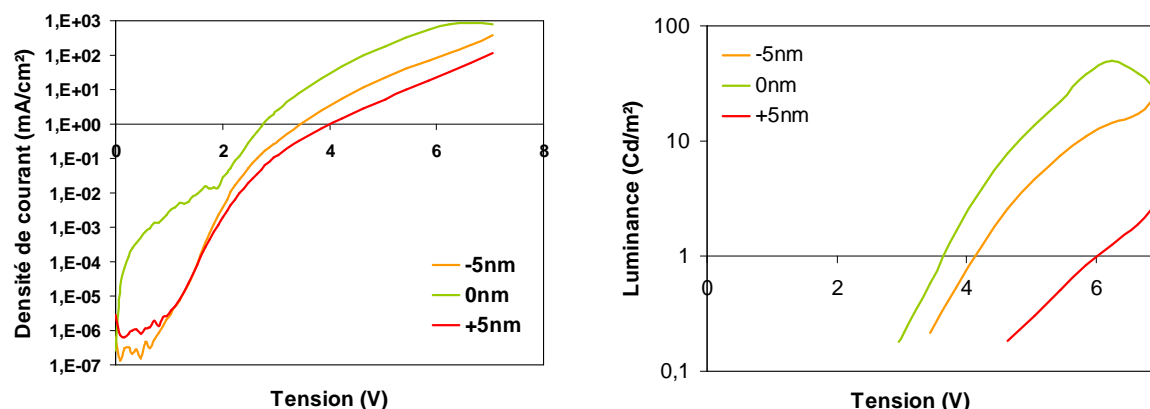


Figure 4 - 30 : Courbes de densité de courant (à gauche) et de luminance (à droite) en fonction de la tension appliquée sur nos 3 dispositifs.

L'analyse de ces courbes met en exergue plusieurs phénomènes. Tout d'abord, les 3 courbes de J-V sont relativement semblables. Seuls les courants de fuite du dispositif « 0nm » paraissent élevés comparés à ceux des deux autres dispositifs. Nous ne comprenons pas l'origine de ces courants de fuite, cela pourrait être un artefact d'expérience.

L'analyse des courbes L-V est quant à elle assez intéressante. En effet, tout d'abord, d'un point de vue luminance, c'est le dispositif « 0nm » qui est le plus performant avec ses 50Cd/m² à 6.24V. Ensuite, l'échelle logarithmique du graphe permet de mieux visualiser les tensions seuils des diodes et celles-ci se révèlent être assez différentes. Pour le dispositif « 0nm » elle est de l'ordre de 3V, tandis que pour les dispositifs « -5nm » et « +5nm » elles sont de 3.5V et 4.5V respectivement. En effet, la tension seuil de nos composants dépend de la barrière d'énergie que les charges ont à franchir pour atteindre les QDs. Pour le dispositif « 0nm », celle-ci est pratiquement nulle. Pour le dispositif « -5nm » les électrons doivent surmonter une barrière de l'ordre de 0.8eV et pour le dispositif « +5nm », les trous doivent surmonter 0.9eV. Ces barrières élevées se traduisent par une augmentation des tensions de seuil.

Pour notre étude, ces quelques considérations laissent penser que nous sommes dans le cas d'une injection directe de porteurs puisque le dispositif « 0nm » est le plus performant en termes de luminance et de tension seuil. Ce résultat diffère de l'étude de Anikeeva et *al.*⁹. Nous avons en effet travaillé avec un empilement à base de NPB et BCP pour cette étude. Les niveaux HOMO/LUMO de ces matériaux favorisent nettement l'injection directe des porteurs, contrairement aux matériaux utilisés par l'équipe du MIT qui possèdent des propriétés de blocage de porteurs moindres.

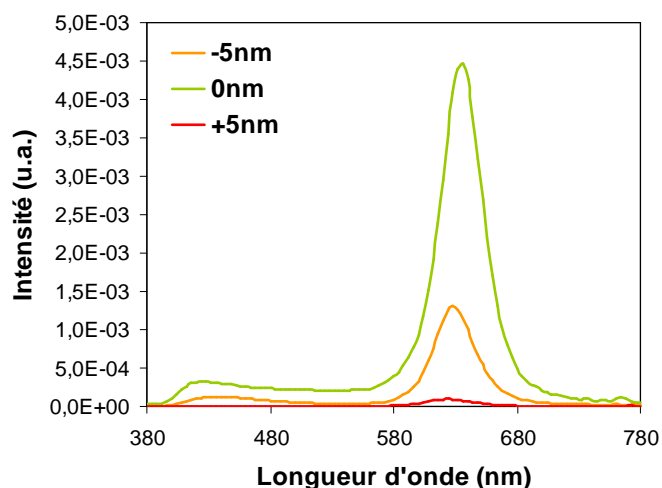


Figure 4 - 31 : Spectres d'émission des trois dispositifs, sous une tension de 6.24V.

Les spectres d'électroluminescence de nos 3 dispositifs, présentés Figure 4 - 31 pour une tension appliquée de 6.24V sont semblables. Ils présentent tous les 3 un pic d'émission à 630nm, correspondant à l'émission des QDs. Seule l'intensité varie selon les dispositifs. Par ailleurs, une légère bosse d'émission est observable vers 430nm. Ce peut être une émission du NPB ou bien simplement un bruit de fond lors de nos mesures car les intensités mesurées sont faibles.

En résumé, dans cette dernière partie, nous avons démontré l'efficacité de la technique de dépôt des QDs par Langmuir-Schaeffer Stamping. Nous avons présenté les performances de divers dispositifs élaborés entièrement à l'aide de petites molécules et de nanocristaux. Les performances des QDLEDs à base de nanocristaux de CdSe sont très encourageantes.

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'émission au sein des QDLEDs, nous avons mis en place quelques études portant sur les matériaux ETL et la position des QDs dans l'empilement. Selon ces études, il semblerait que le mécanisme prédominant dans nos dispositifs, et dans notre configuration d'empilement, soit l'injection directe de porteurs et non pas le transfert de Förster. Ces résultats sont sans doute à nuancer. Il faudrait effectuer des tests supplémentaires de reproductibilité pour réellement les confirmer. Une étude par photoluminescence résolue en temps serait par exemple un excellent test à réaliser pour mieux analyser les phénomènes en jeu.

Conclusions générales du chapitre 4

Dans ce quatrième et avant-dernier chapitre, nous avons présenté notre technique originale de dépôt des QDs. Nous avons appelé cette technique le Langmuir-Schaeffer Stamping (ou LSS) car elle associe les techniques de dépôt de film moléculaire par Langmuir-Schaeffer et la méthode de stamping. Son principe consiste à disperser des nanocristaux à la surface de l'eau, à les organiser à la surface de l'eau par compression puis à les transférer une première fois sur un stamp de PDMS pour ensuite les déposer sur un empilement de films organiques. Cette technique offre de nombreux avantages. Cette méthode est très économique et produit des dépôts très homogènes et monocouches. Diverses caractérisations, notamment à l'aide de la méthode GISAXS, nous ont permis de prouver ses bonnes caractéristiques en termes d'homogénéité, notamment. Ensuite, cette méthode permet de travailler avec un empilement de petites molécules. C'est un point très important pour assurer l'efficacité des dispositifs puisque les empilements de films organiques déposés par évaporation de petites molécules (OLED) sont en général plus performants en termes de transport de charges que ceux à base de polymères (PLED). Enfin, il est envisageable de créer des motifs sur le PDMS pour travailler à l'échelle du wafer pour pouvoir déposer plusieurs types de QDs et envisager l'industrialisation du procédé.

Dans ce chapitre, nous avons également montré que nos dispositifs sont relativement performants et efficaces. Nous avons développé diverses architectures afin de mieux appréhender les mécanismes de recombinaison en jeu dans les QDLEDs. Ces études laissent penser que le mécanisme prédominant dans nos dispositifs est l'injection directe de porteurs et non le transfert de Förster. Il faudrait néanmoins nuancer ces résultats et mettre en place de nouvelles études pour les confirmer. Une étude par photoluminescence résolue en temps serait intéressante pour mieux enrichir la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les QDLEDs.

Références du chapitre 4

- (1) R H Tredgold *Rep. Prog. Phys.* **1987**, 50, 1608-1656.
- (2) Heitsch, A. T.; Patel, R. N.; Goodfellow, B. W.; Smilgies, D.-M.; Korgel, B. A. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 114, 14427-14432.
- (3) Renaud, G.; Lazzari, R.; Leroy, F. *Surface Science Reports* **2009**, 64, 255-380.
- (4) Rizzo, A.; Mazzeo, M.; Palumbo, M.; Lerario, G.; D'Amone, S.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Advanced Materials* **2008**, 20, 1886-1891.
- (5) Choudhury, K. R.; Song, D. W.; So, F. *Organic Electronics* **2010**, 11, 23-28.
- (6) Thuy, U. T. D.; Reiss, P.; Liem, N. Q. *Applied Physics Letters* **2010**, 97, 193104.
- (7) Bourvon, H.; Calvez, S. Le; Kanaan, H.; Meunier-Della-Gatta, S.; Philippot, C.; Reiss, P. *Advanced Materials* **2012**.
- (8) Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G. *Nano letters* **2007**, 7, 2196-2200.
- (9) Anikeeva, P.; Madigan, C.; Halpert, J.; Bawendi, M.; Bulović, V. *Physical Review B* **2008**, 78, 1-8.
- (10) Rogach, A. L.; Klar, T. a.; Lupton, J. M.; Meijerink, A.; Feldmann, J. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 1208.
- (11) Anikeeva, P. Physical Properties and Design of Light-Emitting Devices Based on Organic Materials and Nanoparticles, **2009**.
- (12) Wood, V. C. Electrical Excitation of Colloidally Synthesized Quantum Dots in Metal Oxide Structures, 2010.
- (13) article wikipédia sur le FRET.
- (14) Sun, L.; Choi, J. J.; Stachnik, D.; Bartnik, A. C.; Hyun, B.-R.; Malliaras, G. G.; Hanrath, T.; Wise, F. W. *Nature Nanotechnology* **2012**, 1-5.
- (15) Nguyen, H. T.; Pham, T. N.; Koh, K. H.; Lee, S. *Physica Status Solidi (a)* **2012**, 5.

Chapitre 5

Développement de nouveaux dispositifs pour le proche-infrarouge

Introduction	171
I. <i>Choix et synthèse des nanocristaux pour le proche infrarouge</i>	171
A. Choix des nanocristaux.....	171
B. Synthèse des nanocristaux de PbS.....	174
1. Protocole de synthèse	174
2. Caractérisations morphologiques et optiques des nanocristaux de PbS synthétisés	175
I. <i>Développement de photodétecteurs hybrides pour le proche infrarouge</i>.....	177
A. Développement de photodétecteurs proche infrarouge par voie humide	177
1. Choix de l'empilement	177
2. Optimisation du dépôt des polymères	179
3. Caractérisation électro-optique.....	181
B. Perspectives d'améliorations	183
1. Echange de l'OLA et l'OA par l'octylamine	184
2. Echange de l'octylamine par l'EDT ou le BDT	185
3. Optimisation du design des dispositifs	186
II. <i>Développement de sources hybrides pour le proche infrarouge</i>.....	188
A. Excitation des nanocristaux de PbS par photoluminescence.....	188
B. Excitation des nanocristaux de PbS par électroluminescence	189
1. Choix de l'empilement et dépôt des QDs	189
2. Caractérisation électro-optique.....	191
Conclusions générales du chapitre 5.....	197
Références du chapitre 5	198

Introduction

Après avoir développé des dispositifs pour le visible, nous avons voulu mettre à profit les caractéristiques exceptionnelles d'adaptabilité des nanocristaux. Pour cela, nous avons choisi de ne plus nous cantonner à la seule gamme du visible pour élargir nos études au proche infrarouge. L'intérêt des scientifiques, mais aussi des industriels, pour cette gamme de longueur d'onde est fort, il cible à la fois des applications de sources photoniques mais aussi de photodétecteurs. Le domaine des télécommunications, par exemple, est en pleine expansion pour des applications grand public et requière des dispositifs infrarouge bas-coût, non refroidis et adaptables en termes de longueurs d'onde. Les nanocristaux répondent potentiellement à ces besoins technico-économiques, notamment en termes de coûts. L'utilisation de la technique de dépôt par Langmuir-Schaeffer Stamping est envisageable et peu onéreuse.

Dans ce dernier chapitre, nous allons donc présenter les différentes étapes de notre étude sur les dispositifs émettant dans le proche infrarouge (900-1600nm). Nous parlerons tout d'abord de la synthèse des nanocristaux de PbS, réalisée chez notre partenaire, le LEMOH. Nous étudierons ensuite le développement de photodétecteurs et nous conclurons ce chapitre par la présentation de nos QDLEDs proche infrarouge.

I. Choix et synthèse des nanocristaux pour le proche infrarouge

A. Choix des nanocristaux

Nous avons décidé de mettre à profit le développement des QDLEDs visibles pour développer des dispositifs hybrides à base de QDs, émettant ou détectant dans le proche infrarouge. La gamme de longueur d'onde comprise entre 900nm et 1600nm est très prometteuse pour diverses applications, notamment pour les domaines de la télécommunication ou de la sécurité. Avec la montée en puissance de la télécommunication et des recherches sur la photonique sur silicium, il existe un réel besoin en photodétecteurs et sources lumineuses proche infrarouge bas coût. Pour le grand public, les caméras embarquées pour la vision nocturne et la détection d'obstacles sont plébiscitées. L'une des longueurs d'onde clés est celle de 1550nm. C'est à cette longueur d'onde que le verre est le plus transparent et transmet le plus efficacement l'information, notamment dans le cas des fibres optiques, Figure 5 - 1.

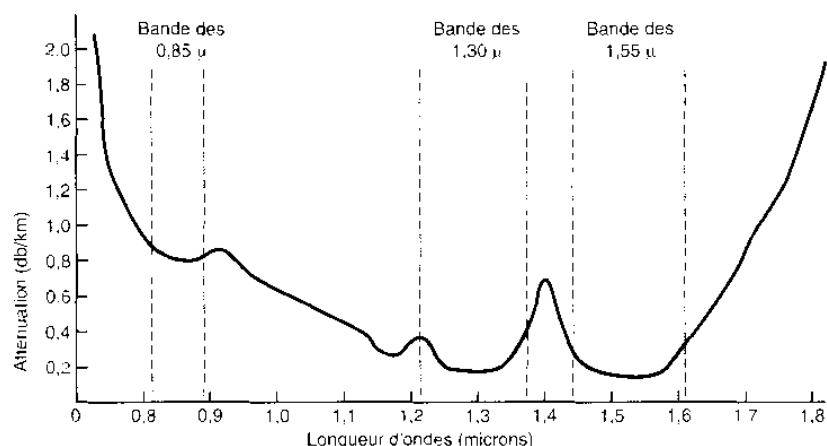


Figure 5 - 1 : Atténuation de la lumière dans une fibre optique dans la gamme des ondes proche infrarouge. La fenêtre de transmission à 1550nm y est bien représentée.

Pour mettre en place ces études, il a fallu choisir le type de nanocristaux appropriés pour nos applications. En effet, les nanocristaux de CdSe/ZnS que nous avons utilisés jusqu'alors dans nos travaux n'émettent pas dans cette gamme de longueur d'onde.

Pour rappel, la longueur d'onde émise lors de la fluorescence des nanocristaux semiconducteurs est reliée au gap du matériau massif et au diamètre du nanocristal. Le confinement quantique et la discrétisation des niveaux énergétiques en font des semiconducteurs à gap ajustable. De ce fait, le gap des nanocristaux est toujours supérieur à celui du semiconducteur massif. En considérant le gap des matériaux massifs, on peut donc évaluer la gamme d'émission des nanocristaux. Le Tableau 5 - 1 rassemble les valeurs de gap de divers matériaux semiconducteurs massifs qui pourraient émettre dans la gamme de longueur d'onde visée.

Matériau	PbSe	PbTe	PbS	InAs	InSb
Eg (eV)	0,26	0,29	0,20	0,40	0,20
λ (nm)	4770	4270	6200	3100	6200

Tableau 5 - 1 : Gap des semiconducteurs massifs émettant dans l'infrarouge

La Figure 5 - 2 représente quant à elle la gamme d'émission de nanocristaux largement cités dans la littérature.

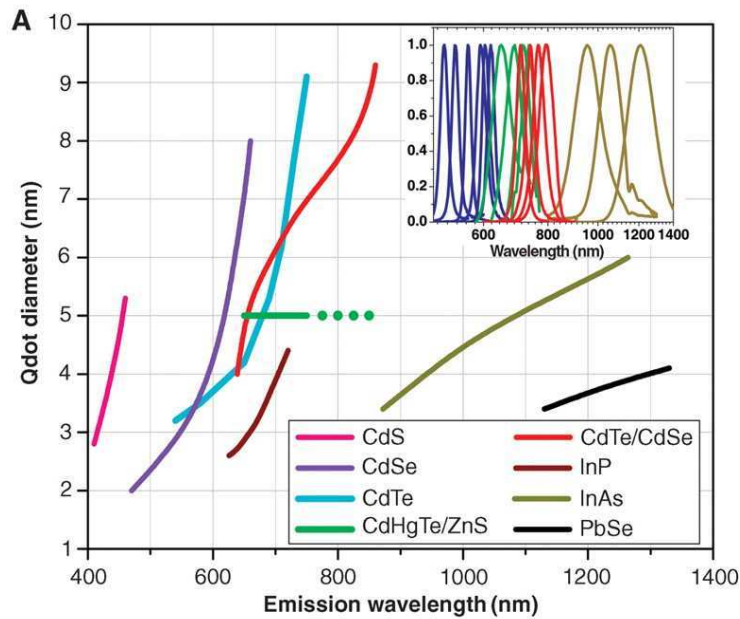


Figure 5 - 2 : Spectres d'émission de divers nanocristaux en fonction du diamètre du nanocristal ¹

Parmi les semiconducteurs cités, nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur 3 matériaux correspondant à nos attentes en termes de gamme de longueur d'onde : PbSe, PbS et InSb. Les nanocristaux de PbSe et PbS sont très largement cités dans la littérature ² et leur synthèse bien décrite ^{3 4 5}. Les nanocristaux de PbS sont toutefois plus stables que ceux de PbSe, ils sont moins sujets à l'oxydation. Les nanocristaux d'InSb sont quant à eux beaucoup moins décrits. Il existe un brevet sur leur synthèse datant de 2009, mais les nanocristaux obtenus par ce procédé sont très polydisperses et peu reproductibles.

Au vu des objectifs fixés, nous avons choisi d'étudier la synthèse et l'intégration des nanocristaux de PbS car ce sont les plus prometteurs en termes de stabilité et de gap. De plus, la synthèse des nanocristaux de PbS est très bien référencée ce qui garantit un protocole reproductible avec un bon contrôle des tailles et des propriétés optiques des nanocristaux.

Plusieurs paramètres caractérisent les nanocristaux de PbS et nous serons utiles par la suite:

- un large rayon de Bohr (20nm), plus grand que le diamètre des nanocristaux. Le confinement quantique des charges y est donc fort
- un gap permettant d'obtenir une luminescence probable entre 1.1 et 1.6 μm
- une large bande d'absorption jusqu'au proche infrarouge, qui nous sera utile pour les photodétecteurs
- un rendement quantique supérieur à 20%,
- des niveaux HOMO/LUMO proches de 5,2 et 4,3 eV respectivement.

B. Synthèse des nanocristaux de PbS

La synthèse des nanocristaux de PbS et l'optimisation du protocole ont été réalisés dans le cadre d'un projet Carnot en partenariat avec le LEMOH. Les travaux de synthèse ont été accomplis par Dr Cécile Philippot, en post-doctorat au LEMOH pendant 15 mois.

1. Protocole de synthèse

Dans la littérature, il existe de nombreuses voies de synthèse pour l'obtention des nanocristaux de PbS. Dans le cadre de notre projet, deux protocoles ont été testés celui de Hyeon⁵ et celui de Neo⁴. Dans un premier temps, les nanocristaux ont été synthétisés via le protocole d'Hyeon mais ce dernier a été rapidement abandonné au profit de celui de Neo. En effet, les solutions colloïdales de PbS obtenues ne présentaient ni pics excitoniques lors des mesures d'absorption, ni spectres de photoluminescence.

Protocole de Neo

Le protocole de synthèse des nanocristaux de PbS issu de la littérature a été optimisé afin de répondre au mieux aux applications visées. La Figure 5 - 3 est une représentation schématique du réacteur utilisé lors des synthèses. Le précurseur de Pb, le PbCl_2 , est dispersé dans de l'oleylamine (ou OLA) (ratio molaire 1 :4) puis le mélange est dégazé sous vide durant 30 min à 100°C. Le ballon est ensuite rempli avec de l'argon et sa température est portée à 120°C. En parallèle, le précurseur de soufre, S, est dissous dans de l'OLA à 80°C (ratio molaire 0,1:0,4 en rapport avec le PbCl_2). La solution de S-OLA est rapidement injectée dans le ballon contenant le PbCl_2 et la température est stabilisée durant la croissance des nanocristaux de PbS. Dès que la taille et la longueur d'onde de PL désirée est atteinte, la réaction est stoppée par injection d'hexane froid dans le milieu réactionnel. De l'éthanol est ajouté et le mélange est centrifugé pour isoler les nanocristaux de PbS. Le précipité est redispersé dans de l'hexane avec un peu d'acide oléique. Ceci permet d'éliminer l'excédent de soufre suite à la centrifugation. Le précipité est redispersé dans l'hexane et laissé à décanter. L'excédent de PbCl_2 précipite et est éliminé par centrifugation. Le surnageant est lavé trois fois à l'éthanol avant de redisperser les nanocristaux dans un solvant apolaire (hexane, toluène, chloroforme, chlorobenzène). Le profil de température de cette synthèse est représenté Figure 5 - 4. L'avantage de ce protocole de synthèse provient du fait que la taille des nanocristaux dépend notamment de la durée de croissance. Ceci permet d'avoir un bon contrôle de la taille avec une faible polydispersité et, conséquemment, une bonne maîtrise de leurs propriétés optiques telles que la photoluminescence.

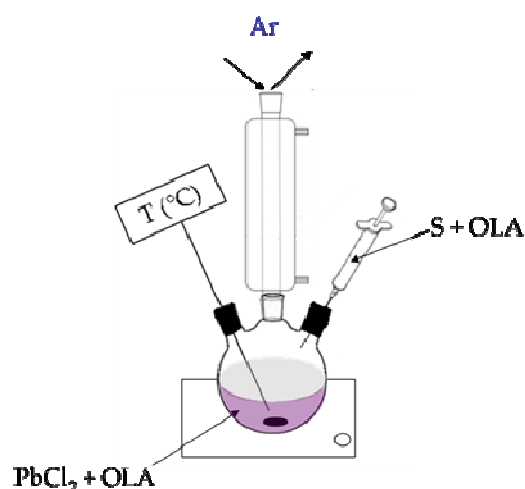
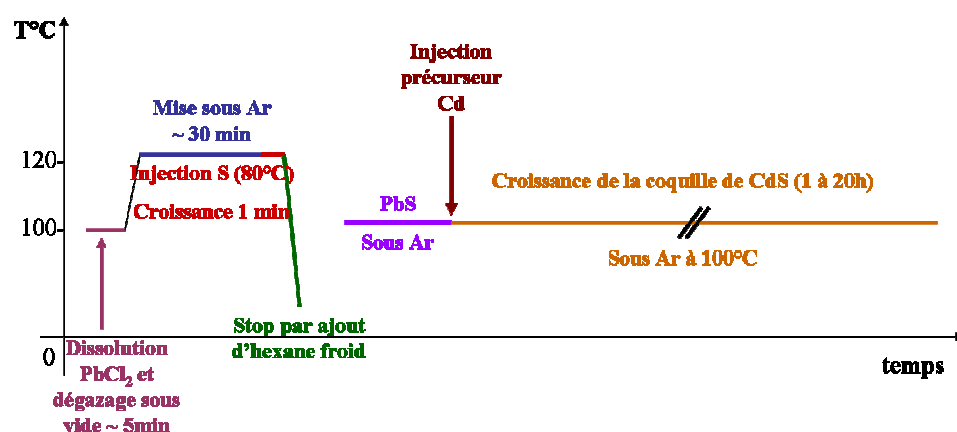


Figure 5 - 3 : Schéma du montage du réacteur de synthèse

Figure 5 - 4 : Protocole de synthèse développé par Neo⁴ : synthèse dans un premier temps des nanocristaux de PbS de 1 min à 5h en fonction des tailles souhaitées, puis échange ionique en surface du Pb par le Cd.

Après la croissance du cœur de PbS, il est possible de passiver la surface des nanocristaux en substituant le PbS en surface par du Cd. Cette opération se fait par substitution ionique et est décrite dans la protocole de Neo⁴.

2. Caractérisations morphologiques et optiques des nanocristaux de PbS synthétisés

Les nanocristaux synthétisés par le protocole de Neo sont bien sphériques et présentent une faible dispersion en taille, comme le montre l'image MET Figure 5 - 5. Une analyse de diffraction des rayons X démontre également que les nanocristaux synthétisés possèdent une structure cristalline correspondante au PbS, Figure 5 - 5.

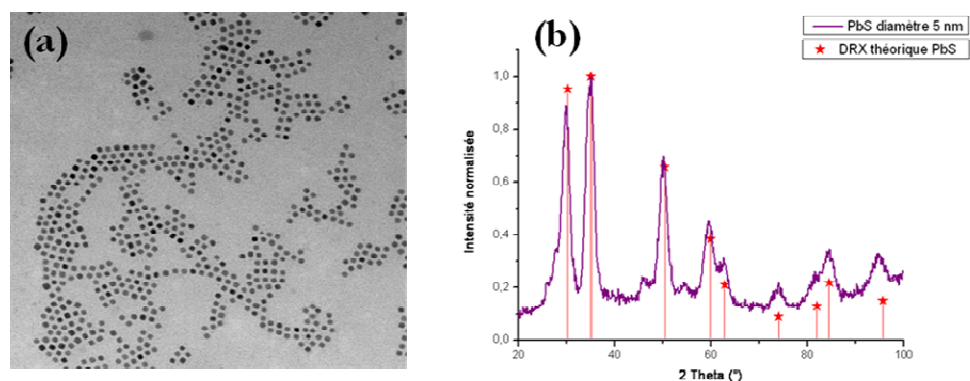


Figure 5 - 5 : (a) Image MET de nanocristaux de PbS (diamètre moyen: 6 nm) ; (b) DRX des nanocristaux de PbS

Afin de démontrer l'intérêt des nanocristaux quant à leur propriété d'adaptabilité du gap en fonction de la cinétique de synthèse, des échantillons ont été prélevés à différents temps de synthèse. Ces échantillons présentent des pics de photoluminescence étroits, à des longueurs d'onde allant de 1350nm à 1650nm pour 1 minute à 5 heures de synthèse, Figure 5 - 6.

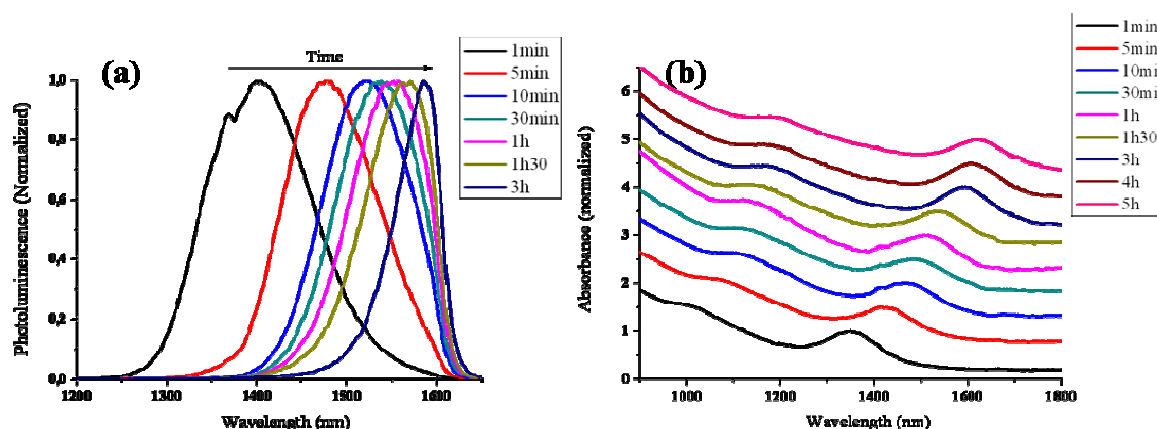


Figure 5 - 6 : (a) Photoluminescence (PL) des nanocristaux de PbS en fonction du temps de synthèse (les spectres de basse énergie sont tronqués à cause de la gamme de détection du spectrophotomètre limitée à 1650 nm). (b) Absorption des nanocristaux de PbS durant la synthèse

Il est possible de calculer les diamètres des nanocristaux à partir de ces spectres de PL⁶. Nous trouvons des valeurs de 4.8nm à 6.4nm, valeurs totalement cohérentes avec celles estimées par observation MEB.

Nous allons utiliser ces nanocristaux pour des applications d'émission et de détection dans le proche infrarouge en les incorporant dans nos dispositifs hybrides de détection et d'émission.

II. Développement de photodétecteurs hybrides pour le proche infrarouge

Pour développer des photodétecteurs proche infrarouge, nous nous sommes basés sur quelques études récentes :

- celles du groupe de F. So en Floride ^{7 8}
- celles du groupe de E.H. Sargent à Toronto ^{9 10}
- celles de la multinationale Siemens ¹¹

Nous avons choisi de déposer nos QDs par voie humide. Nous présenterons les caractéristiques de nos dispositifs fonctionnels ainsi que quelques idées envisagées pour l'amélioration de leurs performances.

A. Développement de photodétecteurs proche infrarouge par voie humide

1. Choix de l'empilement

Pour développer nos premiers photodétecteurs, nous nous sommes basés sur l'utilisation de deux polymères conjugués, le poly(3-hexylthiophène) et le [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle, ou autrement dit le mélange P3HT:PCBM, représenté Figure 5 - 8. Le mélange de ces deux polymères est très répandu dans le domaine des recherches sur les cellules solaires organiques, comme représenté Figure 5 - 7 ^{12 13 14 15}. Des rendements de conversion de l'ordre de 7% ont été obtenus.

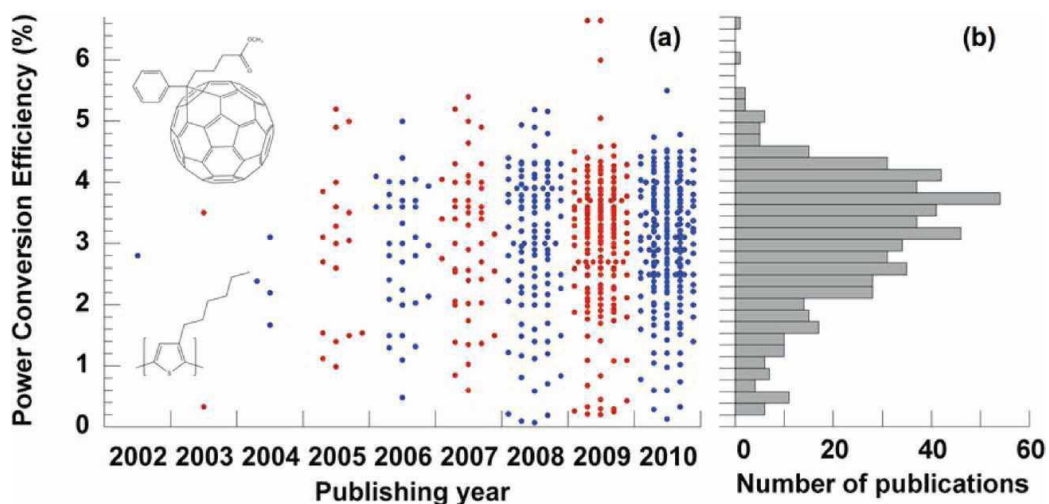


Figure 5 - 7 : a) Rendement de conversion de cellules solaires à base de P3HT:PCBM, sur une étude de 579 publications. b) Distribution des PCE de 2002 à 2010, établie à partir des 579 publications ¹⁵

Ces polymères ont récemment été utilisés par l'entreprise Siemens dans le cadre de recherches sur les photodétecteurs pour le proche infrarouge ¹¹.

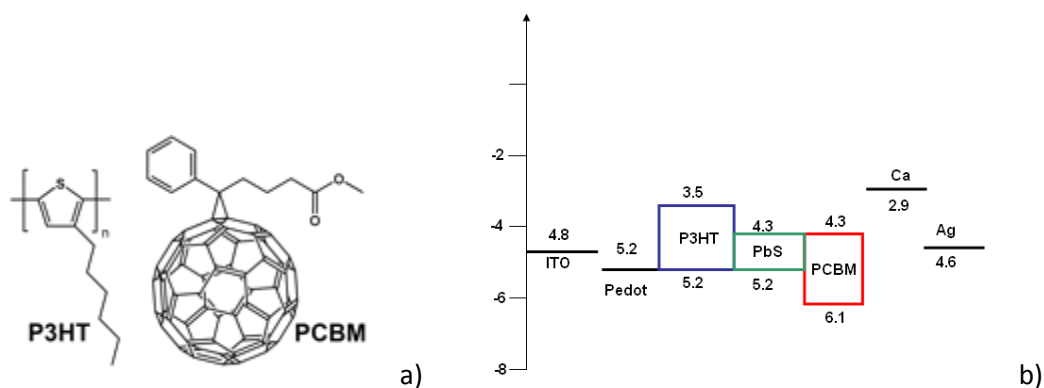


Figure 5 - 8 : Structure chimique du P3HT:PCBM (a), architecture de nos photodétecteurs proche infrarouge (b)

Nous avons utilisé ces polymères en y incorporant des nanocristaux de PbS. En Figure 5 - 8, nous présentons l'empilement choisi pour notre étude. Les nanocristaux sont schématiquement placés au milieu de l'empilement pour plus de clarté. En réalité, les nanocristaux sont dispersés dans un mélange de P3HT et de PCBM, et les transferts de charges peuvent se faire de manière très complexe à l'intérieur de ce mélange ternaire¹⁶. Le mélange fonctionnel est déposé par diverses techniques humides (spin coating, jet d'encre, drop casting, doctor blade) entre le pedot:pps et l'électrode de calcium/argent.

La mesure d'absorbance dans le visible et le proche infrarouge du mélange ternaire est donnée Figure 5 - 9. L'absorbance mesurée est forte dans le visible, car elle est générée par les deux polymères. A 1300nm, un pic d'absorbance est observable, engendré par les nanocristaux de PbS dont leur taille a été ajustée lors de leur synthèse pour émettre et absorber à cette longueur d'onde.

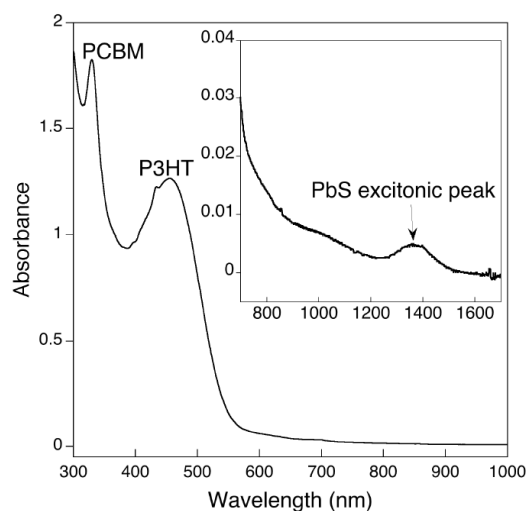


Figure 5 - 9 : Mesure d'absorbance de notre mélange P3HT:PCBM:QDs

2. Optimisation du dépôt des polymères

Le dépôt des polymères est un réel challenge et nécessite plusieurs phases de tests et d'optimisation. Pour notre mélange ternaire de P3HT :PCBM :QDs, nous avons testé plusieurs méthodes de dépôt, comme le jet d'encre, le doctor blade, le drop casting ou encore le spin coating. Ces méthodes ont été décrites dans le chapitre 2. Pour que les dispositifs soient fonctionnels, il faut que les dépôts soient très homogènes. Un compromis est également à trouver concernant l'épaisseur à déposer pour optimiser l'absorption mais aussi le transport de charges. Une épaisseur cible de 200nm a été visée pour nos premiers tests.

Etude du dépôt du mélange ternaire par doctor blade, drop casting et spin coating

Un premier test de dépôt de la solution ternaire a été réalisé par doctor blade, drop casting et spin coating. Pour cela, nous avons préparé une solution de P3HT:PCBM:QDs de PbS au rapport 1 :1 :4 en masse, dans du chlorobenzène. Ce solvant a été choisi car il ne dissout pas le pedot:pss. Dans un volume de 30ml de chlorobenzène, nous avons dissous 560mg de PbS, puis 148mg de PCBM et enfin 151 mg de P3HT. La solution a été préparée en boîte à gants, agitée et chauffée à 60°C pendant une nuit.

Des mesures de viscosité de la solution ont été effectuées Figure 5 - 10. A température ambiante, la viscosité de la solution est de 17cP. La solution est donc relativement fluide, c'est un paramètre que nous avons pris en compte pour le choix des conditions de dépôt.

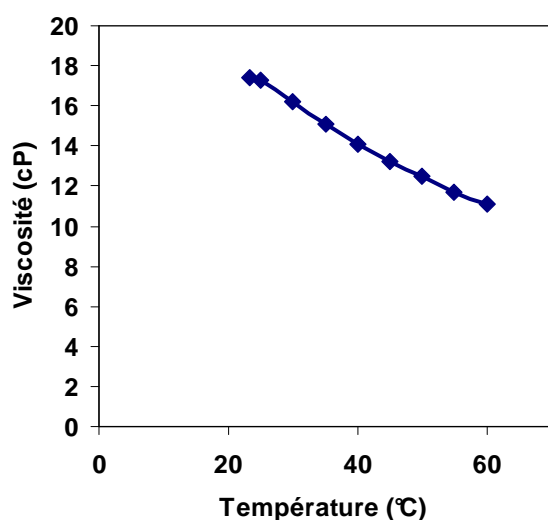


Figure 5 - 10 : Mesure de la viscosité du mélange P3HT : PCBM : QDs (1:1:4 en masse)

Des substrats d'ITO nettoyés et séchés ont subi un plasma O₂ à 265W pendant 60s. 40nm de pedot:pss PH500 y ont ensuite été déposé par spin coating à 2000rpm, 3000rpm/s et pendant 60s. La formulation de ce pedot:pss est optimisé pour un usage dans les cellules photovoltaïques. Six échantillons numérotés de 1 à 6 ont été réalisés, selon les conditions de dépôt présentées par le Tableau 5 - 2. Les dépôts par spin coating ont été exécutés à des vitesses différentes, mais à accélération et durée égales de 500rpm/s et 90s. Les épaisseurs des 6 dépôts, mesurées par profilomètre mécanique, sont données en italique dans le tableau.

Dip coating	Doctor Blade	Spin coating
1 : Vitesse 20mm/min <i>20nm</i> 2 : Vitesse 40mm/min <i>70nm</i>	3 : Racle de 100µm de hauteur et 20µl déposé <i>entre 350 et 500nm</i>	6 : 500 rpm <i>110nm</i> 4 : 1000 rpm <i>50nm</i> 5 : 1500 rpm <i>30nm</i>

Tableau 5 - 2 : Conditions de dépôt des 6 échantillons du premier test. En italique : les épaisseurs des dépôts mesurés par profilomètre mécanique

Nous souhaitons obtenir des couches homogènes de polymères et d'épaisseurs de l'ordre de 150nm-200nm, afin d'assurer une absorption importante de la lumière et un transport de charges efficace. Le dip coating semble conduire à des couches trop fines et les 2 faces sont recouvertes ce qui oblige un nettoyage ultérieur. Par la technique du doctor blade, les dépôts sont très hétérogènes. Par spin coating de la solution ternaire, les dépôts sont plus homogènes et semblent assez épais, notamment ceux effectués à 500rpm. Cette solution semble a priori la plus prometteuse. Ce choix sera confirmé lors des tests électro-optiques.

Etude du dépôt du mélange ternaire par jet d'encre

Différents tests d'impression ont été réalisés à l'aide de la DIMATIX, à plusieurs résolutions en x et y. Dans un premier temps, la même solution mère que précédemment a été testée. La viscosité de cette solution convient aux têtes d'impressions de la DIMATIX. Le Tableau 5 - 3 présente les conditions d'impression évaluées, ainsi que des photos de quelques dépôts.

Les images présentées ci-dessous sont quelques peu trompeuses. D'après ces images prises à la camera, nous pourrions être tentés de croire que plus nous diminuons le pas d'impression en x et augmentons celui en y, plus le film est homogène. En réalité, le film est de plus en plus fin et les agrégats sont de moins en moins nombreux mais de plus en plus gros. A l'œil nu, la couche déposée avec un espace entre goutte de 32µm en x semble être la plus utilisable, même si elle est très rugueuse. Elle mesure en moyenne 170 nm d'épaisseur avec des pics de 700nm. Les autres couches

sont plus fines, avec moins de pics mais ces pics sont plus intenses. Par exemple la couche de pas 22 μm en x et 44 μm en y mesure 140nm d'épaisseur et présente des pics à 1700nm.

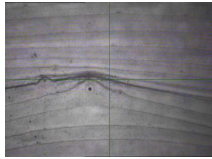
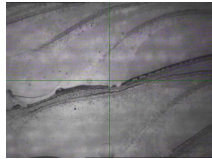
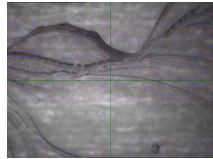
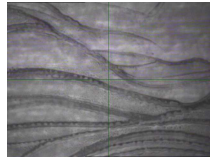
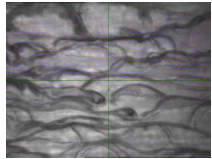
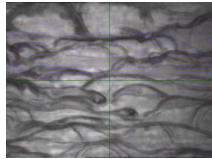
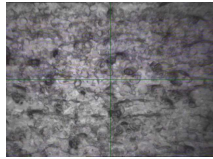
x : 7 μm / y : 140 μm 1000 gouttes/ mm^2 	x : 8 μm / y : 128 μm 975 gouttes/ mm^2 	x : 9 μm / y : 108 μm 1022 gouttes/ mm^2 	x : 10 μm / y : 100 μm 1000 gouttes/ mm^2 
x : 18 μm / y : 54 μm 1021 gouttes/ mm^2 	x : 22 μm / y : 44 μm 1026 gouttes/ mm^2 	x : 32 μm / y : 44 μm 973 gouttes/ mm^2 	

Tableau 5 - 3 : Conditions de dépôts par jet d'encre et morphologie des surfaces imprimées

Une perspective d'amélioration de ce dépôt pourrait être de travailler avec un mélange de solvant, comme nous l'avons fait pour le pedot:pss. Dans la littérature, le mélange de solvant orthodichlorobenzène (oDCB) et Mesitylène (ou 1,3,5-triméthylbenzène) permet, semble-t-il, de résoudre ces problèmes d'inhomogénéité¹⁷. Le temps nous a malheureusement manqué pour mettre en place ces tests.

3. Caractérisation électro-optique

Après ces quelques tests de dépôts, nous avons privilégié la technique du spin coating. Pour les autres échantillons, nous avons observé des courts-circuits ou bien des contacts isolants et les données étaient totalement inexploitable.

Pour notre dispositif le plus performant, le pedot:pss PH500 a été spinné à 2000rpm, 3000rpm/s pendant 60s. Nous avons utilisé une solution de P3HT:PCBM:QDs de PbS au rapport 1:1:4 en masse, avec une concentration de départ en polymère de 20mg/ml pour les polymères et de 80mg/ml pour les QDs, dans du chlorobenzène. Cette solution ternaire a été spinnée à 1000rpm, 500 rpm/s pendant 60 secondes. 10nm de calcium et 100nm d'argent ont été évaporés ensuite.

Le rendement quantique externe (EQE) de cette diode est présenté Figure 5 - 11. A 1300nm, il est de 0.06%.

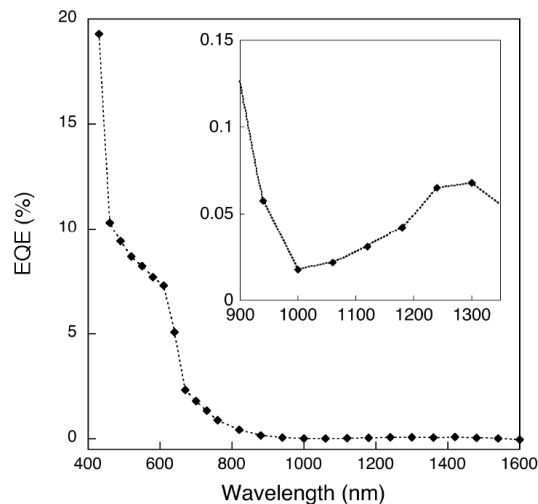


Figure 5 - 11 : Rendement quantique externe de notre dispositif. A 1300nm, il est de 0.06%.

Calcul de détectivité

La détectivité est un paramètre important pour caractériser un capteur par rapport à son bruit de fond et qualifier son aptitude à détecter des signaux faibles. Elle est calculée selon la formule

suivante : $D^* = \frac{R}{\sqrt{(2qJ_D)}}$ Equation 5 - 1

Avec D^* la détectivité en Jones, R la responsivité (A/W), J_d la densité de courant d'obscurité $A.cm^{-2}$ et q la charge d'un électron valant approximativement $1,6.10^{-19}$ C.

A 1300nm,

- $R = 7.13.10^{-14}$ A/W
- $J_d = 7.07.10^{-8}$ A.cm⁻² (pour une surface de 0.096cm²)

La détectivité D^* à 1300nm de notre photodétecteur est donc de $4.7.10^9$ Jones. Nous sommes donc assez proches des résultats de l'équipe de Siemens qui obtenait le même ordre de grandeur de détectivité¹¹.

A la fin du chapitre 1, nous avons présenté un diagramme récapitulant les performances des photodétecteurs proche infrarouge en fonction de la longueur d'onde détectée. On y voit qu'entre 1 et 2 μm , les détectivités maximales démontrées sont de l'ordre de 10^{12} Jones. Nous sommes donc 3 ordres de grandeurs sous ces résultats obtenus par l'équipe de Sargent¹⁸. Cependant, c'est un résultat à relativiser car nous travaillons avec un mélange plus complexe et, nous allons le voir dans le paragraphe suivant, nous n'avons pas optimisé la longueur des ligands entourant nos QDs.

Dans la suite, nous présentons quelques résultats d'études préliminaires. Ces études offrent de sérieuses perspectives d'améliorations des performances de nos dispositifs.

B. Perspectives d'améliorations

Les résultats que nous avons exposés dans la partie précédente sont encourageants, bien qu'inférieurs à ceux présentés dans la littérature. Il convient de travailler sur l'amélioration des performances de nos dispositifs. Dans la littérature, divers articles sur le sujet ont attiré notre attention, notamment ceux de Sargent⁹ et de Reiss¹⁹.

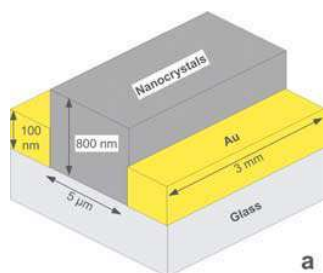


Figure 5 - 12 : Architecture de photodétecteur proposé par Sargent⁹ (en a)

Dans ces études, les chercheurs ont travaillé sur l'amélioration des propriétés de transport de charges, notamment par l'échange des ligands. Ils ont montré qu'en échangeant les ligands, la conductivité électrique des nanocristaux peut augmenter de cinq ordres de grandeur, et par ce fait, la détectivité des dispositifs peut atteindre 10^{13} Jones, ce qui est remarquable.

Dans cette partie, nous allons présenter les études que nous avons entreprises sur ce sujet.

Lors de la synthèse des nanocristaux de PbS, deux sortes de ligands sont présents à la surface des PbS: l'oleylamine (OLA) et l'acide oléique (AO), Figure 5 - 13. Ces ligands sont composés de longues chaînes carbonées d'environ 2 nm. Ces chaînes carbonées isolantes limitent les transferts de charges au sein de la matrice et éloignent les nanocristaux les uns des autres. L'échange de ces ligands par des chaînes plus courtes engendre un transfert de charge plus favorable en diminuant fortement la distance entre les nanoparticules^{8 19}.

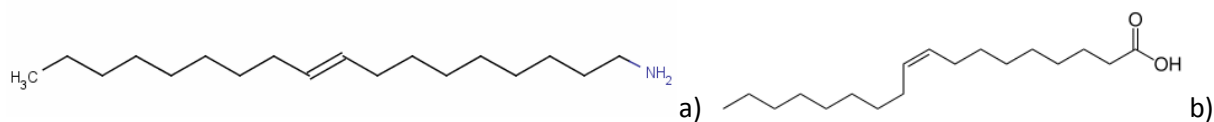


Figure 5 - 13 : Structure de l'oleylamine (OLA) (a) et de l'acide oléique (OA) (b)

Dans la littérature, cet échange de ligands est souvent réalisé en deux étapes. La première étape est réalisée en toute fin de synthèse pour échanger les ligands initiaux par de l'octylamine, tandis que la seconde se fait généralement pendant le dépôt des nanocristaux sur les dispositifs. Il est en effet difficile de faire ces changements en une seule étape car les QDs précipiteraient et s'agrégeraient très rapidement, ce qui empêcherait tout dépôt par voie liquide.

1. Echange de l'OLA et l'OA par l'octylamine

Pour échanger les ligands d'OLA et d'OA par ceux d'octylamine, il faut tout d'abord disperser les QDs recouverts de ligands dans de l'octylamine, Figure 5 - 14. La chaîne carbonée de ce ligand intermédiaire est deux fois plus courte (environ 1 nm) que les précédents mais permet tout de même d'obtenir des solutions colloïdales stables de nanocristaux dans des solvants comme le chloroforme ou le chlorobenzène.

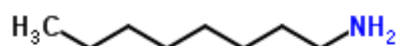


Figure 5 - 14 : Structure des ligands d'octylamine

100 mg de nanocristaux de PbS sont dispersés dans 10 ml d'octylamine et agités à température ambiante, sous un flux d'Argon durant 48h, Figure 5 - 15. Puis, l'excédent d'octylamine et les anciens ligands sont éliminés par un lavage à l'acétone. Après échange, les nanocristaux peuvent être redispersés dans divers solvants comme le chloroforme ou le chlorobenzène par exemple.

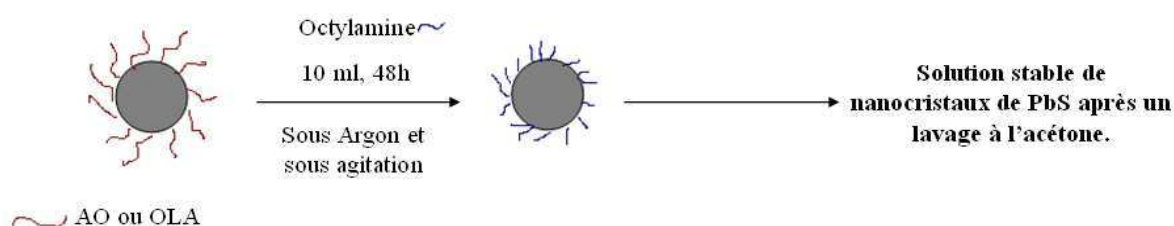
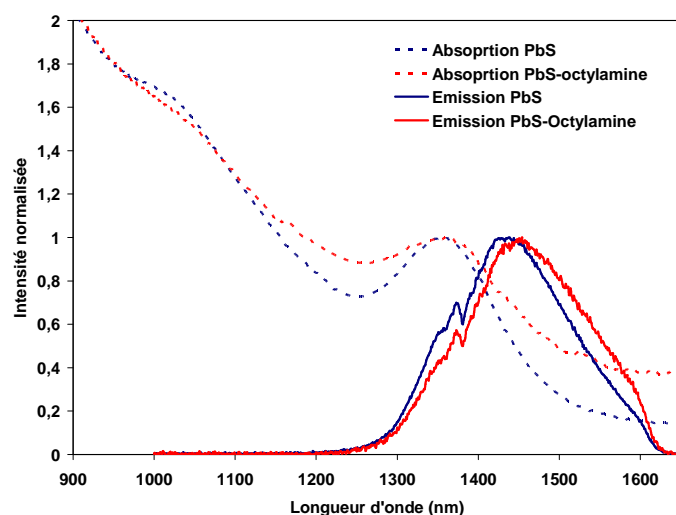


Figure 5 - 15 : Echange des ligands d'OLA et OA par des ligands plus courts d'octylamine

Nous présentons Figure 5 - 16 les spectres d'absorption et d'émission des solutions de PbS avant et après la première étape d'échange des ligands. L'échange de ligand entraîne un très léger décalage vers le rouge de la photoluminescence des nanocristaux ainsi qu'un élargissement du spectre.



	Pic excitonique nm	PL nm
PbS	1355	1440
PbS_ Octylamine	1360	1450

Figure 5 - 16 : Spectre d'absorption et d'émission des PbS avec les ligands d'OLA et OA, puis avec ceux d'octylamine, Influence de l'échange de ligands sur la position des pics excitoniques et de PL

Afin de vérifier l'efficacité de l'échange, nous avons pratiqué une mesure FTIR par réflectance totale atténuée (Attenuated Total Reflectance ou ATR) sur plusieurs échantillons. En Figure 5 - 17, nous présentons les spectres ATR obtenus. Ces spectres concernent l'échange OLA et OA par l'octylamine. Les mesures ont été pratiquées sur les solutions de PbS dans du chlorobenzène. Les spectres sont normalisés pour des soucis de visualisation des résultats. Les chaînes $-CH_2$ (à 2925 et 2850 cm^{-1}) et $-NH_2$ (à 3450 cm^{-1}) ressortent du spectre des PbS recouverts d'octylamine. L'octylamine possède plus de groupements ($-CH_2$) que l'OLA ou l'OA et un groupement ($-NH_2$) que n'a pas l'OA. Le transfert de ligand est donc efficace.

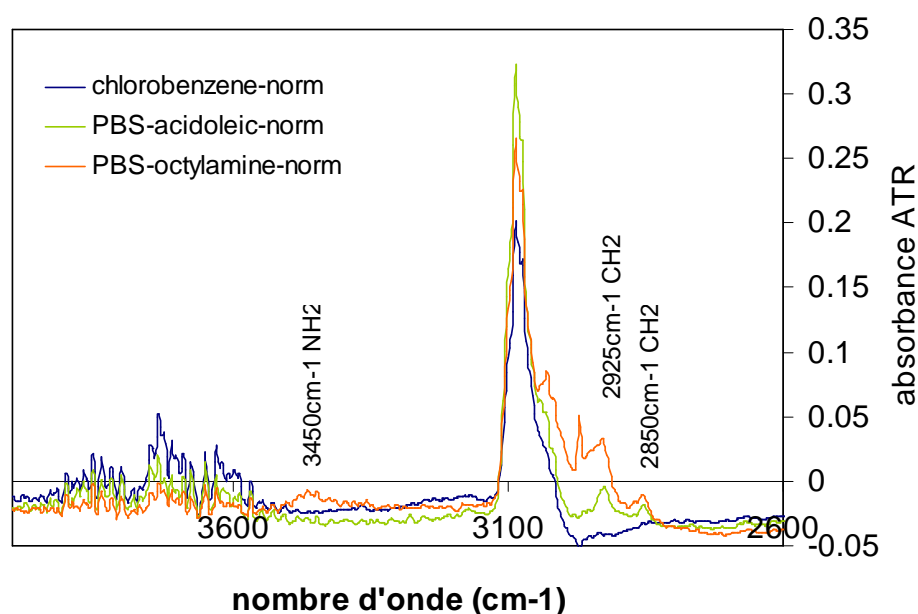


Figure 5 - 17 : Spectres FTIR du chlorobenzène, et des QDs de PbS recouverts d'acide oléique ou d'octylamine

2. Echange de l'octylamine par l'EDT ou le BDT

Les ligands d'octylamine peuvent être ensuite remplacés par des ligands plus courts possédant des groupements thiols comme l'éthanedithiol (ou EDT) et le benzenedithiol (ou BDT)^{8 19}, représentés Figure 5 - 18. Cette fois-ci l'échange ne peut se faire qu'après dépôt des nanocristaux car si l'échange se faisait en solution, il y aurait précipitation des nanocristaux, les groupements thiols favorisant les interactions entre les nanocristaux.



Figure 5 - 18 : Structure chimique de l'éthanedithiol (en a) et du benzenedithiol (en b)

Pour procéder à l'échange de l'octylamine une fois les nanocristaux déposés, il est nécessaire de préparer des solutions d'EDT et de BDT dans l'acétonitrile. Les substrats sont immergés 30s dans ces solutions puis rincés à l'acétonitrile pour éliminer l'excédent et enfin séchés à l'argon. L'acétonitrile est approprié pour ses opérations car il ne dissout pas les couches de QDs. Pour obtenir des dépôts épais il est nécessaire de procéder à plusieurs cycles de dépôts, échange, rinçage et séchage. D'après la littérature¹⁹, la concentration optimale de la solution d'EDT est de l'ordre de 0.1mol/l et celle de BDT est de l'ordre de 0.025 mol/l. Nous avons conservé ces concentrations pour nos études.

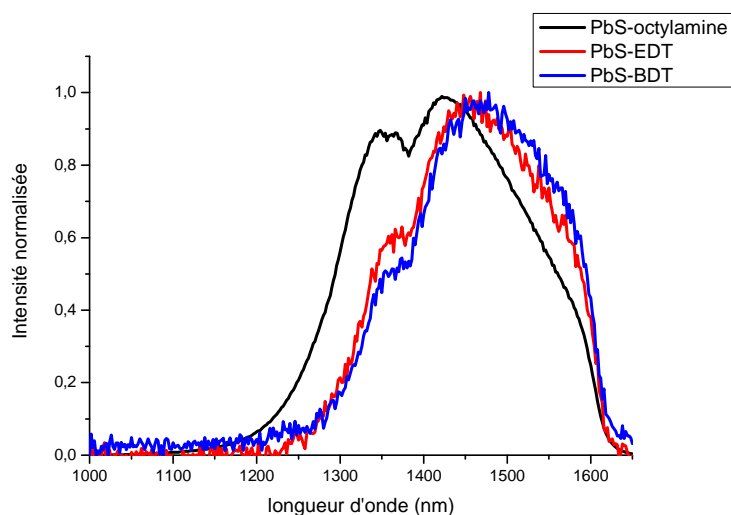


Figure 5 - 19 : Spectres d'émission en PL des PbS recouverts d'octylamine, d'EDT ou de BDT. Les nanocristaux de PbS ont été déposés sur un substrat de silicium.

Les spectres d'émission, donnés Figure 5 - 19, montrent l'existence d'un décalage vers le rouge ainsi qu'un élargissement des pics de photoluminescence caractéristique des nanocristaux de PbS. Les études FTIR effectuées sur des échantillons de PbS déposés en film minces et recouverts d'EDT ou de BDT n'ont pas été fructueuses, les groupements thiols ou benzène n'ont pu être révélés. Cela pourrait être dû à une concentration trop faible des solutions d'échange.

3. Optimisation du design des dispositifs

Une autre perspective d'amélioration pourrait être d'optimiser l'empilement des dispositifs, notamment en travaillant en voie sèche avec des bloqueurs de trous et d'électrons, par exemple comme sur la Figure 5 - 20⁷.

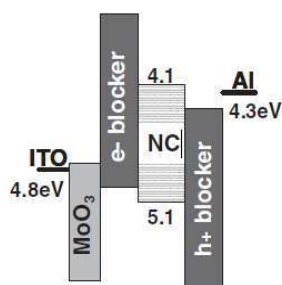


Figure 5 - 20 : Exemple de design par voie sèche, avec des couches de bloqueurs de trous et d'électrons

Pour travailler avec ce type de matériaux, bien souvent des petites molécules, le problème du dépôt des QDs en voie sèche reste clé. Contrairement au QDLEDs, il ne s'agit plus de déposer une ou deux monocouches de QDs mais bien des films de quelques centaines de nanomètres. Par ailleurs, dans l'idéal, il faudrait que les ligands des QDs soient les plus courts possibles pour optimiser le transport de charges. Quelques essais de dépôts multicouches par stamping ont été réalisés puis testés par mesure d'angles de goutte.

Douze échantillons ont été préparés selon les conditions décrites dans le Tableau 5 - 4 , 6 sur des substrats de silicium, 6 autres sur du PDMS. Les solutions de QDs ont été déposées par spin coating à 500rpm, 1000rpm/s pendant 30 secondes. L'échange des ligands d'octylamine par l'EDT ou le BDT est réalisé par trempage dans les solutions décrites auparavant, pendant 30 secondes pour l'EDT et une minute pour le BDT. Les films ont été rincés à l'acétonitrile ensuite. Des mesures d'angle de goutte d'eau ont été réalisées sur les 6 échantillons sur silicium, tandis que les échantillons sur stamps ont été simplement transférés sur silicium pour vérifier l'efficacité du transfert.

PbS OLA et OA 1 seul spin	PbS octylamine 1 seul spin	PbS EDT 1 seul spin	PbS BDT 1 seul spin	PbS EDT 2 spins	PbS BDT 2 spins
101°	90°	71°	75°	75°	81°

Tableau 5 - 4 : Conditions de dépôt des échantillons et mesures d'angle de goutte

Ces résultats montrent que l'angle de contact de l'eau sur les substrats diminue après l'échange de ligands et donc qu'il y a une augmentation de l'énergie de surface des dépôts. En effet, les chaînes sont plus courtes, donc moins hydrophobes et de ce fait la mouillabilité de l'eau sur les dépôts augmente. De plus, l'acétonitrile utilisé lors de l'échange de ligands est soluble dans l'eau, ses résidus facilitent peut-être l'étalement des gouttes d'eau.

Par ailleurs, un autre fait étaye ce changement d'énergie de surface : lors du transfert des échantillons du PDMS au silicium, seul le premier échantillon de PbS recouverts d'OLA et OA s'est transféré correctement. Une énergie de surface relativement faible est un paramètre clé pour la

réussite du transfert, et celle-ci ayant augmenté pour les 5 échantillons non transférables, le substrat de silicium n'a plus l'énergie de surface nécessaire pour faire adhérer les QDs à sa surface.

En résumé, nous avons tout d'abord présenté les méthodes de dépôts par voie liquide utilisées lors de nos études pour déposer le mélange ternaire P3HT:PCBM:QDs. Ensuite, nous avons décrit les performances de nos meilleurs dispositifs. Enfin, quelques perspectives d'optimisation ont été introduites, notamment sur l'échange de ligands ou sur l'amélioration des empilements. Ces études préliminaires devraient être complétées dans un avenir proche au laboratoire.

III. Développement de sources hybrides pour le proche infrarouge

Avec la montée en puissance des télécommunications et des recherches sur la photonique sur silicium, il existe un réel besoin en sources lumineuses émettant dans le proche infrarouge bas coût, notamment pour l'usage des fibres optiques à 1550nm. Dans cette partie, nous allons présenter nos études relatives au développement de QDLED émettant dans le proche infrarouge. Nous évoquerons deux méthodes d'excitation des nanocristaux de PbS, optique et électrique.

A. Excitation des nanocristaux de PbS par photoluminescence

Dans un premier temps, nous avons développé une technique simple pour développer nos premières sources proche infrarouge. Elle est basée sur le principe de photoluminescence des nanocristaux. Nous avons exploité une source OLED verte standard, très efficace et très lumineuse, sur laquelle nous avons déposé par Langmuir-Schaeffer Stamping plusieurs couches de nanocristaux de PbS. La lumière émise par l'OLED est en partie absorbée par les nanocristaux qui se désexcitent en émettant une longueur d'onde correspondante à leur gap, par down-conversion.

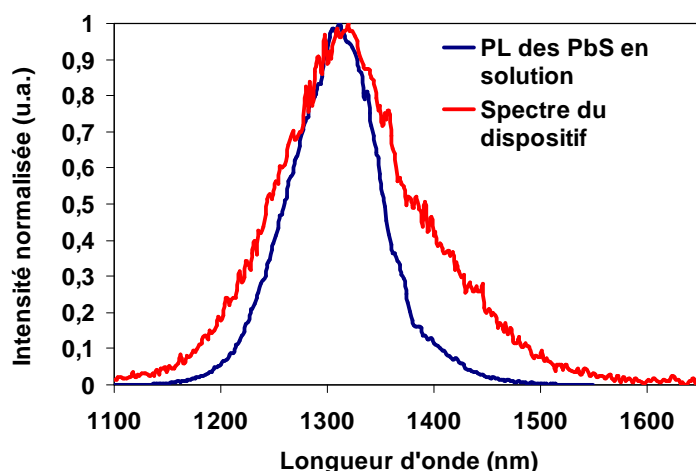


Figure 5 - 21 : Spectre d'émission par photoluminescence de la solution de QDs (en rouge) et spectre d'émission du dispositif (en bleu)

D'après la Figure 5 - 21, le phénomène de down-conversion apparaît bien et une émission des QDs est mesurée. Entre les spectres de PL des nanocristaux de PbS en solution et le spectre d'émission du dispositif, il y a un léger élargissement du pic et un très petit décalage vers le rouge, dus aux interactions potentielles entre les QDs lorsqu'ils sont sous forme de films compacts²⁰.

Malheureusement, au vu des outils de caractérisation infrarouge dont nous disposons et de la complexité de la calibration de ces appareils qui n'appartiennent pas au LCV, ces résultats sont avant tout qualitatifs et servent avant tout de preuve de concept.

B. Excitation des nanocristaux de PbS par électroluminescence

L'excitation des QDs par down-conversion étant relativement aisée, nous avons voulu par la suite les exciter électriquement. Pour cela, nous nous sommes basés sur nos études des chapitres 3 et 4 concernant les QDLEDs visibles. Nous avons transposé nos résultats aux nanocristaux de PbS.

1. Choix de l'empilement et dépôt des QDs

Caractéristiques des nanocristaux utilisés pour ces tests

Les QDs utilisés sont ceux de la synthèse CP043 dans du chloroforme. Leurs spectres d'absorption et de PL sont donnés ci-dessous. Le pic de photoluminescence est situé à 1440 nm, pour une émission entre 1300 et 1620 nm.

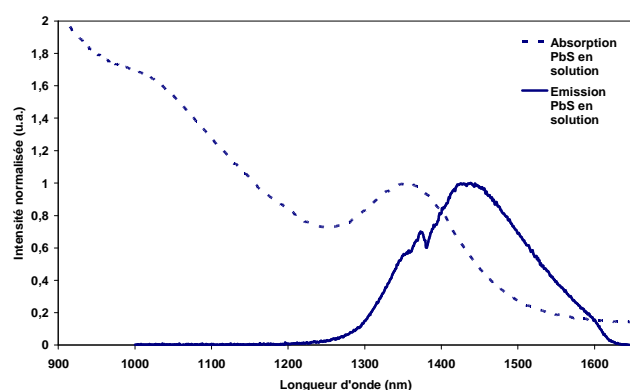


Figure 5 - 22 : Spectres d'absorption et d'émission en photoluminescence des nanocristaux de la synthèse CP043.

Optimisation de l'empilement

Afin d'optimiser les épaisseurs des films constituant l'empilement, nous avons simulé les spectres de réflectance de l'empilement Figure 5 - 24. Nous sommes partis de l'empilement de base étudié dans le chapitre précédent et nous avons simplement optimisé les épaisseurs des matériaux dopé STTB et

Bphen, que nous avons considérés comme égales pour des raisons d'équilibre de charges. Après simulation des propriétés optiques, nous constatons qu'il est possible de régler la cavité de l'empilement pour obtenir un minimum de réflectance autour de 1450nm, Figure 5 - 23. La simulation ci-dessous a été faite avec les données n, k du PbS bulk (pic à 1400nm) et le spectre de photoluminescence des QDs émettant à 1450nm. Le minimum de réflectance évolue en fonction de l'épaisseur testée. Dans notre cas, une épaisseur de 75nm permet de régler notre cavité pour une émission à 1450nm. Etant donné que nous travaillons en « bottom emission » et non pas en top, le réglage de la cavité n'est pas totalement crucial, mais cette étude nous donne cependant un ordre de grandeur des épaisseurs à déposer.

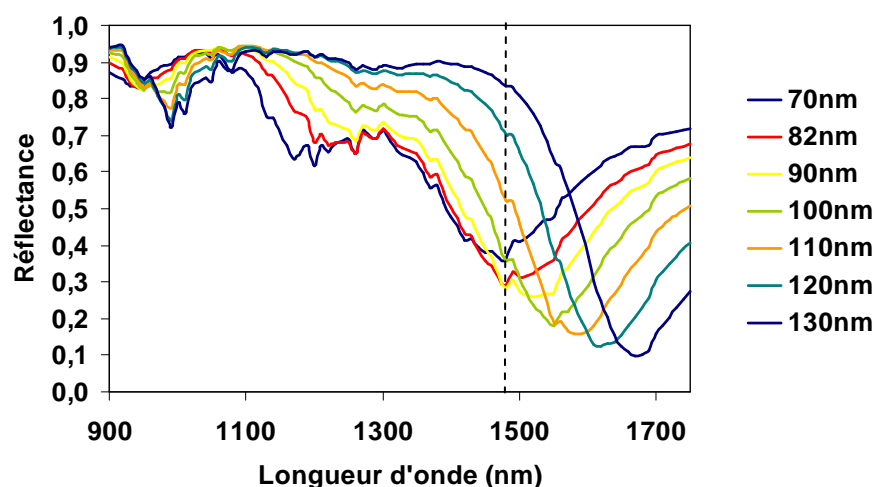


Figure 5 - 23 : Spectres de réflectance simulés sous SETFOS en fonction des épaisseurs de Bphen et STTB testées pour des QDs émettant à 1450nm

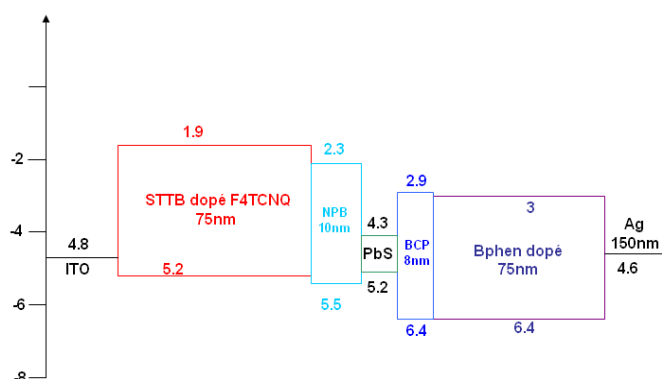


Figure 5 - 24 : Empilement de notre QDLED proche infrarouge. Les valeurs données correspondent aux niveaux HOMO/LUMO en eV et aux épaisseurs des couches déposées

Le schéma de bandes, Figure 5 - 24, nous montre que les niveaux HOMO et LUMO du PbS sont placés favorablement pour que toute l'émission provienne de ce matériau.

Pour réaliser nos NIR-QDLED, nous nous sommes basés sur l'étude du chapitre précédent et notamment sur la technique du Langmuir-Schaeffer Stamping pour le dépôt des nanocristaux de PbS.

Dépôts de QDs par Langmuir-Schaeffer Stamping

Lors de la compression par Langmuir, nous avons réalisé des images à la surface de l'eau grâce au microscope à angle de Brewster (ou BAM), Figure 5 - 25.

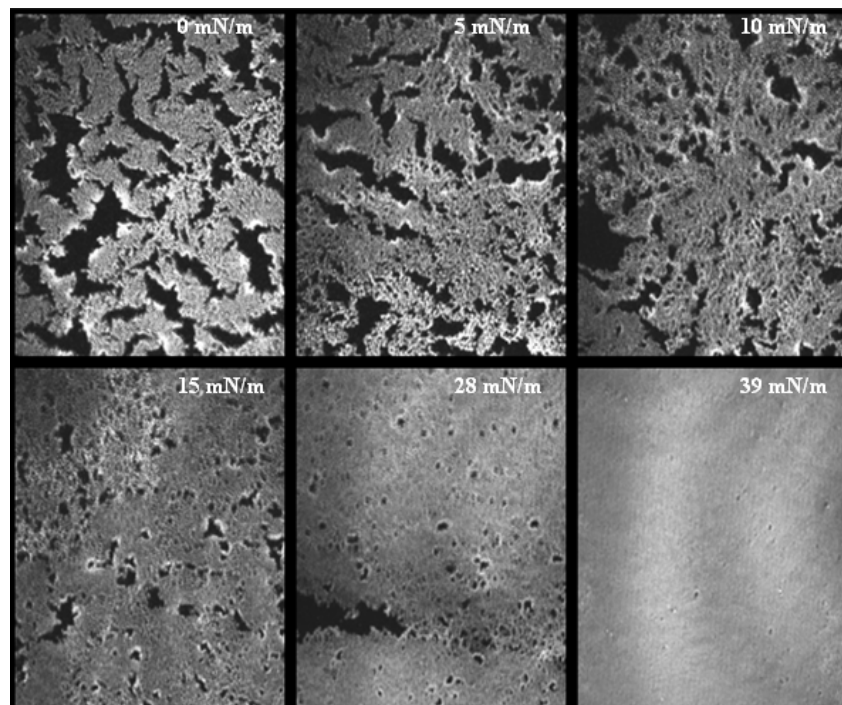


Figure 5 - 25 : Images obtenues par le BAM de la compression des PbS à la surface de l'eau

Tout comme pour les nanocristaux de CdSe/ZnS, nous observons des îlots de QDs qui se rassemblent pendant la compression. Celle-ci est complète pour une pression de surface seuil de l'ordre de 30-35 mN/m. C'est à cette valeur que nous procédons donc au transfert des QDs sur les stamps de PDMS. Après avoir réalisé les stamps, les QDs sont simplement transférés par tamponnage sur les petites molécules évaporées préalablement, puis les dernières couches sont évaporées. Enfin, un capot de verre est déposé par collage pour assurer la protection des dispositifs contre l'eau et l'oxygène.

2. Caractérisation électro-optique

Caractérisation électrique

Pour les tests électriques, nous avons testé la diode de référence sans QDs et une diode avec QDs. Les courbes J-V, Figure 5 - 26, montrent que les courants de fuite sont faibles, et notamment avec le dispositif intégrant des QDs. De plus, le dispositif complet ressemble fortement à sa référence sans

QDs. Seule la pente au niveau de la tension de seuil semble avoir diminuée, ce qui peut s'expliquer par l'ajout d'une épaisseur correspondant à la couche de QDs pour la NIR-QDLED.

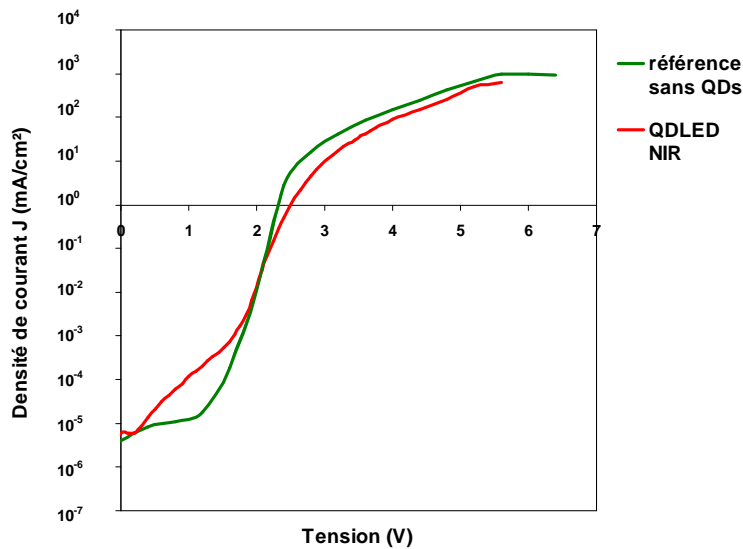


Figure 5 - 26 : Courbes « Densité de courant-Tension » de nos dispositifs, avec ou sans QDs

Mesures d'électroluminescence

Conditions expérimentales

Nous avons utilisé 2 types d'appareils pour les mesures de spectres d'électroluminescence. Pour le visible, les appareils de mesure standard du laboratoire ont été utilisés. Pour le proche infrarouge, un générateur a été utilisé pour alimenter les dispositifs en faisant varier la tension entre 3.5 et 6.5V. Les mesures d'électroluminescence ont été réalisées entre 1250 et 1650 nm à l'aide du détecteur Jobin-Yvon IR-320 monté sur le spectromètre Jobin-Yvon FL 322.

Mesures dans le visible

Dans un premier temps, nous avons mesuré le spectre d'émission de nos dispositifs dans le visible, à l'aide de notre banc de test standard.

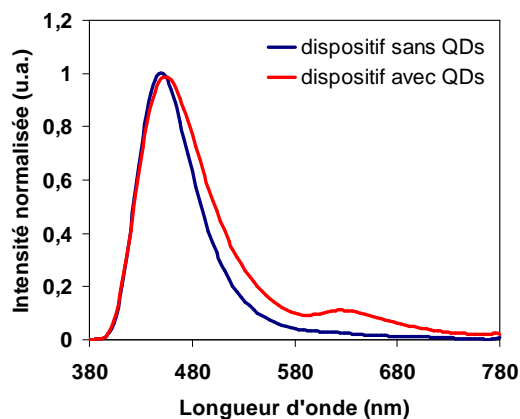


Figure 5 - 27 : Spectre d'émission dans le visible de nos dispositifs avec ou sans QDs, à 5.2V

Les spectres présentés Figure 5 - 27 indique l'existence d'une émission forte à 450nm. Celle-ci est due au NPB qui est connu pour émettre à cette longueur d'onde. Cette émission est tout à fait cohérente avec les niveaux d'énergie des matériaux, le BCP étant bloqueur de trous, Figure 5 - 24.

De plus, il y a un léger décalage vers le rouge et un élargissement entre les 2 spectres, sans doute dû à une surépaisseur du dispositif à base de QDs ²⁰. Enfin, le dispositif avec QDs présente un léger bombement vers 630 nm, dont l'origine reste inconnue.

Mesures dans le proche infrarouge

Dans un second temps, nous avons cherché à mesurer une émission dans le proche infrarouge, signe de l'efficacité de nos dispositifs.

Tout d'abord, des mesures de contrôle ont été réalisées sur un dispositif de référence sur lequel nous n'avions pas transféré de QDs, entre 3.5 et 5.5V.

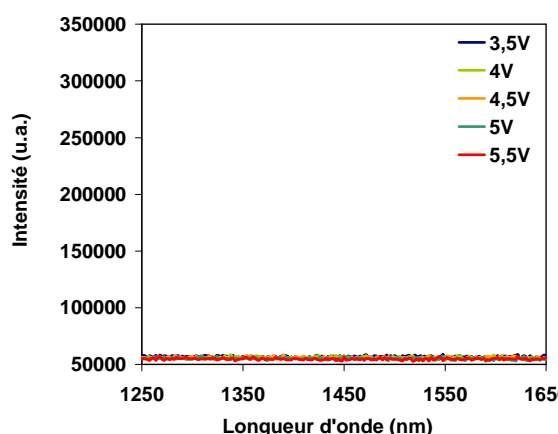


Figure 5 – 28 : Spectre d'émission dans le proche infrarouge du dispositif référence

L'intensité reste la même (environ 55000 CpS) quelle que soit la tension appliquée. Aucun signe d'une émission à 1450nm n'est présente sur le spectre de la référence, présenté Figure 5 – 28.

Ensuite, nous avons renouvelé les mesures sur 3 dispositifs différents, présentant des épaisseurs de QDs hétérogènes créées lors de l'étape de Langmuir-Schaeffer Stamping. Les variations du nombre de monocouches sont évaluées ci-après.

- Dépôt fin de nanocristaux (une monocouche)

Les mesures ont été faites entre 4 et 6.5V.

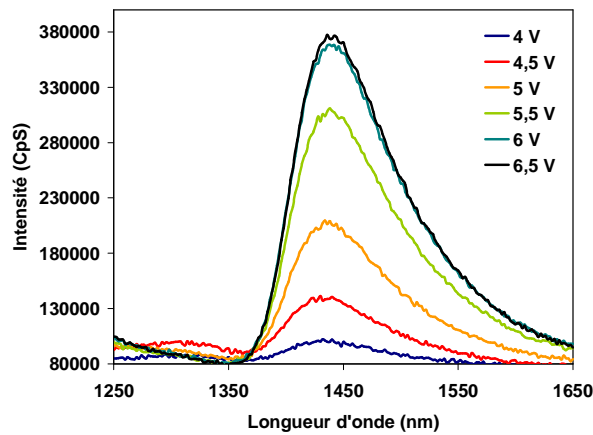


Figure 5 - 29 : Spectre d'électroluminescence de la NIR-QDLED dans le proche infrarouge. Le dépôt de QDs est mince.

L'impact de la tension appliquée sur l'intensité lumineuse collectée est net: plus la tension augmente, plus l'intensité lumineuse récoltée par le détecteur est grande. Le pic maximal d'électroluminescence se situe à 1440 nm, ce qui correspond au pic de PL des nanocristaux en solution.

- Dépôt d'épaisseur moyenne (quelques monocouches)

Les mesures ont été faites entre 4 et 5.5V. Le dépôt étant un peu plus épais, il est nécessaire d'augmenter la tension à 4.5V afin d'observer le phénomène d'électroluminescence.

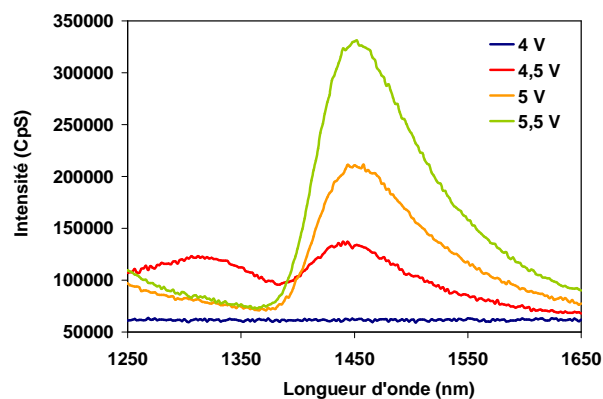


Figure 5 - 30 : Spectre d'électroluminescence de la NIR-QDLED dans le proche infrarouge. pour quelques monocouches de QDs.

Pour cette diode, le pic d'électroluminescence est à 1450 nm. Il y a donc un léger décalage vers le rouge de 10 nm par rapport aux nanocristaux en solution.

- Dépôt plus épais (plus d'une dizaine de monocouches)

Les mesures ont été faites entre 3.5 et 5.5V. Le dépôt étant encore plus épais, il est nécessaire d'augmenter la tension à 5V afin d'observer le phénomène d'électroluminescence, car la tension seuil a augmenté.

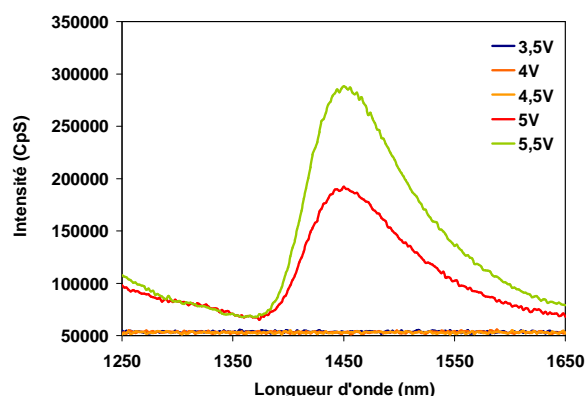
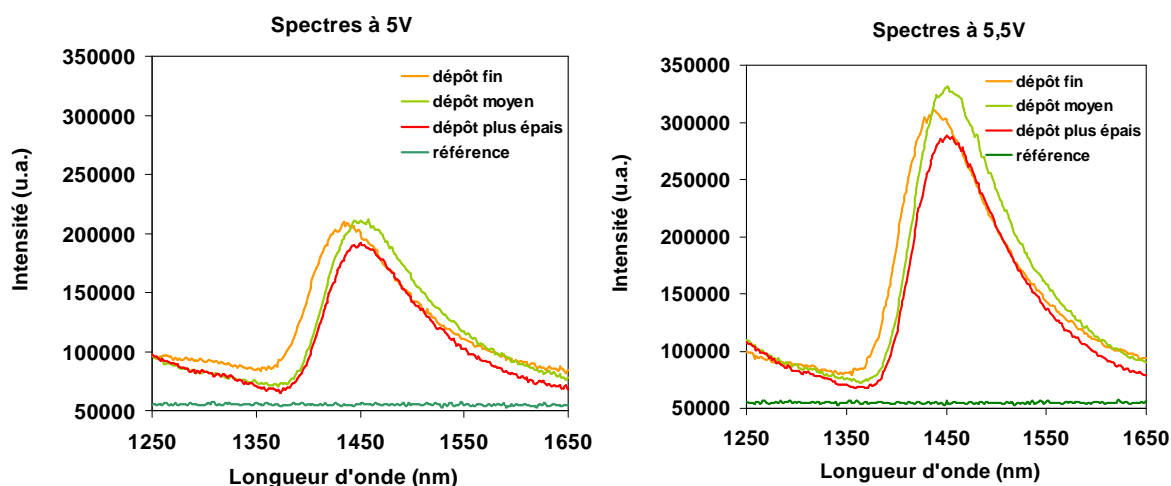


Figure 5 - 31 : Spectre d'électroluminescence de la NIR-QDLED dans le proche infrarouge pour quelques dizaines de monocouches.

Le pic d'électroluminescence est à 1450 nm. Il y a donc là encore un léger décalage vers le rouge de 10 nm par rapport aux nanocristaux en solution.

Impact de l'épaisseur des dépôts en fonction de la tension appliquée

Afin de mettre en évidence l'impact de l'épaisseur du film sur l'électroluminescence, nous avons comparé les mesures obtenues sur deux tensions : 5 et 5.5V.



L'augmentation de l'épaisseur du dépôt semble s'accompagner d'un léger décalage de la luminescence vers le rouge (10 nm) par rapport à la photoluminescence des nanocristaux en solution. Ceci s'explique par le fait que la cavité n'est plus réglée de la même façon car les calculs ont été faits pour une épaisseur de QDs de 20 nm. En général, lorsque l'épaisseur de l'empilement

augmente, ici celle de nos QDs, il y a augmentation de la longueur de la cavité provoquant un décalage vers le rouge.

D'autre part, les spectres obtenus par électroluminescence sont moins larges que celui obtenu par photoluminescence de la solution. Il y a peut-être un phénomène de réabsorption de l'émission par les matériaux adjacents.

Enfin, pour quantifier un peu plus nos résultats, nous avons mesuré l'intensité émise par une diode infrarouge calibrée et nous avons transposé cette mesure aux nôtres. Une intensité de 100 000 coups correspond à une puissance optique de 50nW. Nous évaluons donc grossièrement la puissance optique émise par nos NIR-QDLEDs à 150nW. C'est une valeur faible comparée aux 1W optique obtenu avec certaines LED infrarouge. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence une émission dans le proche infrarouge.

A 5V, la densité de courant est d'environ 100mA/cm². La puissance électrique donnée au dispositif de surface 0.1cm² est donc de 50mW, et le rendement de conversion optique/électrique est donc de $3 \cdot 10^{-6}$.

Par manque de temps, notamment du à la durée limitée du contrat de post-doctorat de Cécile Philippot, nous n'avons pu étendre la gamme d'émission de nos NIR-QDLEDs. Nous n'avons notamment pas obtenu de diodes à 1550nm, ce qui était un de nos objectifs initiaux. Nous pensons cependant que pour développer une telle diode, il suffirait de réajuster l'épaisseur de l'empilement et de sélectionner les QDs appropriés pendant la synthèse.

En résumé, dans cette troisième partie, nous avons développé deux types de sources proche-infrarouge en excitant de deux façons différentes les nanocristaux de PbS synthétisés par le LEMOH. L'excitation lumineuse est la plus simple à mettre en place. L'excitation électrique relève quant à elle d'un réel challenge. En réalisant notre première diode NIR-QDLED, nous avons montré qu'il est possible de déposer des QDs de PbS en les intégrant dans un empilement OLED conventionnel et de les exciter électriquement. Nous avons développé une source à 1450nm et nous avons montré qu'en faisant varier la tension, l'intensité du signal émis augmente. Nous avons également étudié l'influence de l'épaisseur des dépôts de QDs sur le spectre émis et montré que si le dépôt de QDs s'épaissit, la cavité optique évolue et l'émission est légèrement décalée vers le rouge. Malheureusement, par manque de détecteur calibré adapté, nous n'avons obtenu qu'une valeur assez incertaine de la puissance émise et du rendement de notre dispositif.

Conclusions générales du chapitre 5

Dans ce cinquième et dernier chapitre, nous avons élargi le domaine de compétence de notre laboratoire, en ne nous cantonnant plus seulement au dispositif pour le visible mais en travaillant dans la gamme des longueurs d'onde proche infrarouge. Notre laboratoire partenaire, le LEMOH, a travaillé sur la mise en place d'un protocole de synthèse de nanocristaux de PbS pouvant émettre jusqu'à 1600nm. Avec ces nanocristaux, nous avons développé deux types de dispositifs : des photodétecteurs et des QDLEDs.

Pour développer les photodétecteurs, nous avons tout d'abord travaillé sur le dépôt d'un mélange fonctionnel de polymères et de QDs. Nous avons testé plusieurs techniques de dépôts par voie liquide pour finalement choisir le spin coating. Lors des caractérisations électro-optiques, nous avons rencontré de nombreux problèmes de court-circuits ou de contacts isolants. Nous avons tout de même réussi à surmonter ces obstacles et obtenu, pour notre meilleur dispositif, une détectivité de 10^9 Jones. Bien que cette valeur soit assez faible, en particulier, par rapport à certains résultats de la littérature (3 ordres de grandeur moins élevé que les performances démontrées à l'état de l'art), c'est un résultat encourageant car nos valeurs de détectivité sont proches de celles obtenues par l'équipe de Siemens¹¹. Dans le but d'améliorer ces résultats, nous avons réalisé plusieurs études préliminaires, notamment sur l'échange de ligands ou l'optimisation de l'empilement par l'utilisation de la voie sèche. Par manque de temps, ces études n'ont pas abouti à un démonstrateur fonctionnel, mais elles ouvrent la voie à de nouvelles études futures pour notre laboratoire.

Pour les sources proche-infrarouge, nous avons développé deux stratégies : exciter les nanocristaux par photoluminescence ou par électroluminescence. Le principe d'excitation par une source lumineuse externe nous a offert des résultats très encourageants. Pour ce qui est de l'électroluminescence, notre étude s'est révélée être un réel challenge, mais nous avons tout de même obtenu des dispositifs fonctionnels émettant à 1450nm. Toutefois, la puissance optique émise par ces composants est restée limitée, de l'ordre de 150nW. Des études complémentaires devraient permettre d'élargir la gamme de longueur d'onde émises.

Pour conclure, ces études exploratoires dans le proche infrarouge nous ont permis de diversifier nos compétences. Nous avons développé des dispositifs fonctionnels avec des résultats encourageants. Il faudrait maintenant poursuivre ces études de façon à augmenter les performances de ces composants proche-infrarouge grâce à des nanocristaux plus stables et une meilleure ingénierie des bandes.

Références du chapitre 5

- (1) Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. a; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, a M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. *Science* **2005**, *307*, 538-44.
- (2) Choudhury, K. R.; Song, D. W.; So, F. *Organic Electronics* **2010**, *11*, 23-28.
- (3) Pietryga, J. M.; Schaller, R. D.; Werder, D.; Stewart, M. H.; Klimov, V. I.; Hollingsworth, J. a *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11752-3.
- (4) Neo, M. S.; Venkatram, N.; Li, G. S.; Chin, W. S.; Ji, W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 18037-18044.
- (5) Joo, J.; Na, H. B.; Yu, T.; Yu, J. H.; Kim, Y. W.; Wu, F.; Zhang, J. Z.; Hyeon, T. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11100-5.
- (6) Moreels, I.; Lambert, K.; Smeets, D.; Muynck, D. De; Nollet, T.; Martins, J. C.; Vanhaecke, F.; Vantomme, A.; Delerue, C.; Allan, G.; Hens, Z. *ACS nano* **2009**, *3*, 3023-30.
- (7) Sarasqueta, G.; Choudhury, K. R.; Subbiah, J.; So, F. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 167-171.
- (8) Sarasqueta, G.; Choudhury, K. R.; So, F. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 3496-3501.
- (9) Konstantatos, G.; Howard, I.; Fischer, A.; Hoogland, S.; Clifford, J.; Klem, E.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature* **2006**, *442*, 180-183.
- (10) Sargent, E. H. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3958-3964.
- (11) Tedde, S. F.; Fu, J.; Kovalenko, M. V.; Rauch, T.; Bo, M.; Lemmer, U.; Heiss, W.; Hayden, O. *Nature photonics* **2009**, *3*, 332-336.
- (12) Coakley, K. M.; Mcgehee, M. D. *Chem. Mater* **2004**, *16*, 4533-4542.
- (13) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. *Advanced materials* **2010**, *22*, 3839-56.
- (14) Lange, A.; Wegener, M.; Boeffel, C.; Fischer, B.; Wedel, A.; Neher, D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 1816-1821.
- (15) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3597-3602.
- (16) Itskos, G.; Othonos, A.; Rauch, T.; Tedde, S. F.; Hayden, O.; Kovalenko, M. V.; Heiss, W.; Choulis, S. a. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 802-812.
- (17) Fauzia, V.; Umar, A. A.; Salleh, M. M.; Yahaya, M. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *2*, 015014.
- (18) Konstantatos, G.; Clifford, J.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature photonics* **2007**, *1*, 531-534.

-
- (19) Lefrançois, A.; Couderc, E.; Faure-Vincent, J.; Sadki, S.; Pron, A.; Reiss, P. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 11524.
- (20) Thuy, U. T. D.; Reiss, P.; Liem, N. Q. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 193104.

Conclusion générale :

Bilan et perspectives

Bilan général

Au cœur de cette thèse : les nanocristaux colloïdaux et leur intégration dans les composants optoélectroniques. Véritables atomes artificiels, les nanocristaux, aussi appelés communément Quantum Dots, possèdent des propriétés semi-conductrices exceptionnelles. La propriété la plus intéressante des QDs provient sans doute de leur gap qui est ajustable en fonction de leur nature, leur composition chimique et de leur diamètre. De leur gap découle la position de leurs pics d'absorption et d'émission. Grâce à une grande maîtrise de leur synthèse, les chimistes parviennent maintenant à les faire croître en solution avec une polydispersité en taille faible. Ils sont donc capables de synthétiser à la demande des QDs correspondant à un gap et donc à une longueur émise ou absorbée spécifique.

Dans cette thèse, nous étudions l'intégration des nanocristaux colloïdaux dans des dispositifs optoélectroniques afin de mettre à profit leurs particularités et d'envisager un déploiement industriel ultérieur de ces dispositifs. Eu égard à l'expertise du laboratoire d'accueil dans le développement industriel des OLEDs, nous avons tout d'abord travaillé sur l'élaboration de dispositifs électroluminescents hybrides, à base de matériaux organiques et de nanocristaux émettant dans le visible. En remplacement des molécules émissives habituelles, les QDs permettent en effet d'obtenir des dispositifs aux couleurs plus pures et saturées, présentant un spectre d'électroluminescence très étroit.

Pour élaborer les composants QDLEDs, nous avons tout de suite été confrontés à un problème épineux, le dépôt des QDs sur nos matériaux organiques. En effet, les couches organiques déposées par évaporation de petites molécules utilisées habituellement pour la réalisation des OLEDs résistent difficilement au dépôt direct d'une solution de QDs. Il nous a donc fallu trouver des solutions technologiques pour arriver à déposer nos QDs. Tout d'abord, nous avons pensé au remplacement des toutes premières couches de l'empilement, généralement déposées par évaporation de petites molécules, par des polymères, eux-même solubles dans des solvants. Pour mettre en œuvre cette stratégie, nous avons donc étudié le dépôt de polymères par diverses voies humides afin d'optimiser l'épaisseur et l'homogénéité des films de polymères. Le spin coating et le jet d'encre sont deux techniques de dépôt sur lesquelles de nombreux travaux de développement furent réalisés. Lorsque ce travail préliminaire fut achevé, nous avons développé les premières QDLEDs visibles. Le dépôt par voie liquide des QDs sur les polymères s'est révélé assez complexe pour des raisons d'homogénéité

des dépôts sur des plaques de diamètre 200mm. En dépit de ces difficultés, essentiellement technologiques, nous avons développé des QDLEDs visibles dont les performances se sont révélées être très faibles.

Face à ce constat, nous avons pris conscience du fait que seul l'usage de petites molécules pourrait nous permettre de réaliser des dispositifs QDLEDs efficaces. Nous avons développé une technique de dépôt des QDs originale, homogène et économique en matériau, que nous avons dénommée Langmuir-Schaeffer Stamping ou LSS. Le principe du LSS est le suivant. Les nanocristaux sont dispersés à la surface de l'eau dans une cuve dite de Langmuir. Des barrières se referment lentement et compactent les QDs en films homogènes moléculaires. Un tampon de PDMS est alors approché à la surface afin que les QDs soient transférés sur le stamp. Après un léger recuit, le stamp recouvert de QDs est prêt à être transféré en boîte à gants sur les petites molécules préalablement évaporées. Les QDs viennent se déposer aux endroits voulus. L'élaboration du dispositif peut être ensuite achevée par l'évaporation des dernières couches organiques.

Nous avons caractérisé les dépôts de QDs réalisés par LSS par différentes techniques analytiques, notamment par GISAXS. Ces études ont démontré les atouts de la méthode LSS, notamment en termes d'homogénéité et d'épaisseur, points cruciaux pour les QDLEDs. Les QDLEDs développées grâce au LSS sont nettement plus efficaces que celles développées par voie liquide, ce qui est très prometteur pour leur déploiement industriel futur. L'ensemble de ces études a fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique *Advanced Materials*.

Afin d'optimiser les dispositifs QDLEDs et d'en comprendre les mécanismes d'électroluminescence, nous avons également travaillé sur l'optimisation de leur architecture en étudiant l'influence de la nature des matériaux transporteurs d'électrons sur leurs performances. Nous avons mis en évidence leur influence sur le spectre d'électroluminescence des QDLED. Nous avons aussi étudié l'influence de la position des QDs dans l'empilement. Ces études laissent penser que le mécanisme prédominant dans nos empilements QDLEDs est l'injection directe de porteurs et non le transfert d'énergie non-radiative de Förster (FRET) comme dans certains empilements.

Enfin, nous avons voulu investiguer les QDLEDs et les photo-détecteurs dans le proche infrarouge. Le LEMOH du CEA Grenoble a développé la synthèse de nanocristaux de PbS aux dimensions maîtrisées, susceptibles d'émettre dans la gamme 1300-1600nm. Comme les QDLED visibles, nous les avons intégrés dans un empilement de films minces déposés par évaporation de petites molécules et nous avons obtenu les premières sources proches infrarouges du laboratoire. Par ailleurs, nous avons également travaillé sur le développement de photodétecteurs avec les nanocristaux de PbS. Ce fut un réel challenge car la physique de l'émission et celle de la détection sont très différentes. La dissociation des paires électron-trou dans les photodétecteurs implique des mécanismes physiques

relativement complexes et nécessite un long travail d'optimisation sur les matériaux et les ligands recouvrant les QDs. Le premier photodétecteur à base de nanocristaux de PbS, possède une détectivité de 10^9 Jones à 1300nm, ce qui est encourageant, mais reste cependant 3 ordres de grandeur en dessous de l'état de l'art.

Quelques perspectives

Dans cette thèse, malgré les nombreux obstacles technologiques que nous avons dû surmonter, nous avons tout de même réussi à développer un certain nombre de dispositifs présentant des caractéristiques prometteuses. Cependant, nous voudrions présenter ci-dessous quelques perspectives d'études et d'approfondissements, que nous n'avons pu réaliser, faute de temps.

Il serait intéressant de prolonger l'étude sur les mécanismes physiques régissant l'émission des nanocristaux dans les QDLEDs visibles. Nous avons contacté des chercheurs de l'INAC pour mettre en place une expérience de photoluminescence résolue en temps. Grâce à cette étude, le transfert d'énergie de type Förster dans les QDLEDs à base de CdSe serait sans doute mieux compris et analysé. Une meilleure compréhension de ce transfert d'énergie aiderait beaucoup à l'optimisation des empilements des films déposés par évaporation des petites molécules et augmenterait sans doute nettement les performances des QDLEDs visibles. Cette expérience pourra être menée ultérieurement en fonction de la disponibilité de l'équipement.

Ensuite, en ce qui concerne les dispositifs électro-optiques émettant et détectant le proche infrarouge, nous avons réussi à développer quelques dispositifs fonctionnels dont les performances restent cependant assez faibles. Ces études préliminaires méritent un approfondissement important. Le travail sur les échanges des ligands est absolument crucial pour obtenir un bon transport de charges. Nos études ont montré que l'échange en 2 étapes est efficace, il faudrait maintenant caractériser les QDs en termes de conductivité électrique notamment et intégrer ces nouveaux QDs dans des photodétecteurs pour étudier l'influence de la longueur des ligands sur la détectivité.

Enfin, en ce qui concerne les sources QDLED infrarouge, nous aimerions maintenant élargir quelque peu la gamme d'émission jusqu'à 1550nm et surtout améliorer leur rendement. Nous aimerions également travaillé avec des nanocristaux de nouveaux matériaux, notamment ceux d'InSb. Ces nanocristaux sont en effet moins toxiques et pourraient être intégrés plus aisément dans des dispositifs destinés au grand public.

Annexes

Codes d'analyse pour le GISAXS

```
function []= transformqxdefinitif(fichier,nbligne,counttime,min,max)

%On charge la ref dans la matrice Ref
load barewater.txt;
xr = barewater(:,2);
yr = barewater(:,1);
zr = barewater(:,3);
Ref=zeros(255,1290);
for i=1:327406
    Ref(abs(yr(i)-255)+1,xr(i)+1)=zr(i)end

%On charge le doc à analyser dans la matrice M
load fichier.txt;
x = fichier(:,2);
y = fichier(:,1);
z = fichier(:,3);
M=zeros(255,1290);
for i=1:nbligne
    M(abs(y(i)-255)+1,x(i)+1)=z(i)end

%On soustrait la ref de M en faisant bien attention au temps de comptage

S=(M/counttime)-(Ref/10);%ici pas pb de count time 30 vs 10

%définition de qx
qx0=232.5;
qz0=130;
u=zeros(nbligne,1);
thetaf=zeros(nbligne,1);
qx=zeros(nbligne,1);
alphaf=zeros(nbligne,1);
qz=zeros(nbligne,1);
for j=1:nbligne
    u(j)=x(j)-qx0;
    thetaf(j)=u(j)/(219*2);
    qx(j)=4*pi*(13.3/12.4)*sind(thetaf(j));

    alphaf(j)=(y(j)-qz0)/219;
    qz(j)=2*pi*(13.3/12.4)*sind(alphaf(j));

end;
clims = [ min max ];%échelle en z

%imagesc(S,clims);pour afficher espace réel
imagesc(qx,qz,S,clims);
```

Publications au cours de la thèse

Les publications relatives à ce projet de thèse sont présentées dans les pages suivantes.

Langmuir–Schaeffer Monolayers of Colloidal Nanocrystals for Cost-Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes

Hélène Bourvon, Stéphanie Le Calvez,* Hani Kanaan, Sylvia Meunier-Della-Gatta, Cécile Philippot, and Peter Reiss

Colloidal semiconductor nanocrystals or quantum dots (QDs) have the appealing property to emit at a tunable wavelength determined by their chemical composition and size. These characteristics make them attractive for applications in lighting and flat-panel displays. Solution-processed quantum dot light emitting diodes (QDLEDs) open the way for the low-cost fabrication of color saturated displays.^[1,2] The electroluminescence spectra of QDLEDs exhibit a narrow bandwidth (full width at half maximum ~30 nm) and QD-based displays offer high color purity and saturation. Despite these unique characteristics and recent research breakthroughs, some drawbacks need to be overcome to achieve mass production of QDLEDs and QD displays. At present, cost reduction and improved homogeneity of the QD layers are among the main challenges. Because of their high molecular weight, QDs cannot be evaporated like small molecules used in organic light emitting diodes (OLEDs). Prepared in colloidal solution, they are commonly spin-coated onto devices with the goal to achieve one or a few monolayers, the low thickness being required for efficient charge injection into the emissive QD layer. The spin-coating process involves a large loss of material and the used solvent must not dissolve underlying layers, which limits its choice. Also, in many cases poor homogeneity of the deposited layers is observed, which has a strong impact on device color purity and efficiency. Here we present a new cost-efficient technique overcoming all these issues.

Since the first hybrid QDLED presented by Colvin et al. in 1994 where CdSe nanocrystals were embedded in a *p*-paraphenylene vinylene (PPV) layer, several research groups have tried to improve device performances.^[3–8] It was realized that in order to take full advantage of the outstanding emission properties of QDs, it is necessary to deposit them in a compact and homogeneous film avoiding voids, grain boundaries, and interstitial spaces.^[1] If this layer is non-continuous, emission can occur outside the QD film, decreasing both the device color purity and device efficiency. Furthermore, if the roughness of the QD film is too high, micro short-circuits can appear, which

are also detrimental for the device performance. In the past 15 years, several techniques have been implemented to control both thickness and roughness of QD films, as briefly described in the following. Spin coating has been tested first either with pristine QD solutions or with polymer matrices doped with QDs.^[4–6] Unfortunately, despite the simplicity of this technique, the roughness and homogeneity of QD layers were only poorly controlled and performances remained low. In 2002, Coe-Sullivan et al. implemented a phase segregation approach to form homogeneous QD monolayers by spin coating a blend of hole-transporting small molecules of *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD) and QDs.^[7] They observed the self assembly of QDs above the layer of small molecules and obtained improved performances, namely a luminance of 2000 Cd m⁻² at 125 mA cm⁻² and an external quantum efficiency (EQE) of 0.4%.^[7] However, in addition to the low cost efficiency of spin coating based deposition processes, the required solvents interfere with the use of sub-layers made of evaporated small molecules, whose cohesion is only maintained by weak van der Waals forces. Therefore either polymers have to be used as sub-layers in combination with the choice of an appropriate set of orthogonal solvents, or other techniques have to be found to deposit QDs on evaporated layers without damaging them.^[8]

In this context Kim et al. proposed in 2007 a solvent-free stamping method to form a homogeneous QD monolayer film.^[9] In the first step, QDs were spin coated on a poly(dimethylsiloxane) (PDMS) stamp covered with parylene C. The obtained QD film was transferred onto the hole transport layer (HTL) of the device. Colored pixels were achieved by patterning PDMS and stamping QDs of different sizes on the same device. This example was the first demonstration of incorporating QDs in an evaporated small molecule stack yielding improved performances. For red devices, the reported EQE was 2.3%.^[10] Nevertheless, one disadvantage of this method is the requirement of parylene C as a protective layer above PDMS. Indeed, PDMS is swelled by non-polar solvents such as toluene and chloroform, commonly used to disperse QDs.^[11] Parylene C prevents this swelling but requires an additional costly step of chemical vapor deposition. Furthermore, the wastage of QDs during spin coating on the stamp, the QD layer inhomogeneity, and the relatively small size of the stamped devices remain problems to be solved.

Keeping in mind all mentioned constraints, we implemented a new method combining both stamping and the Langmuir–Schaeffer technique.^[12] We will demonstrate that this choice enables us to profit from the advantageous features of both techniques. The main steps of our approach are presented in

H. Bourvon, Dr. S. Le Calvez, Dr. H. Kanaan
S. Meunier-Della-Gatta
CEA-LETI, MINATEC Campus
17 rue des martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France
E-mail: stephanie.le-calvez@cea.fr
Dr. C. Philippot, Dr. P. Reiss
INAC/UMR 5819 SPRAm (CEA-CNRS-UJF) LEMOH
17 rue des martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France



DOI: 10.1002/adma.201200981

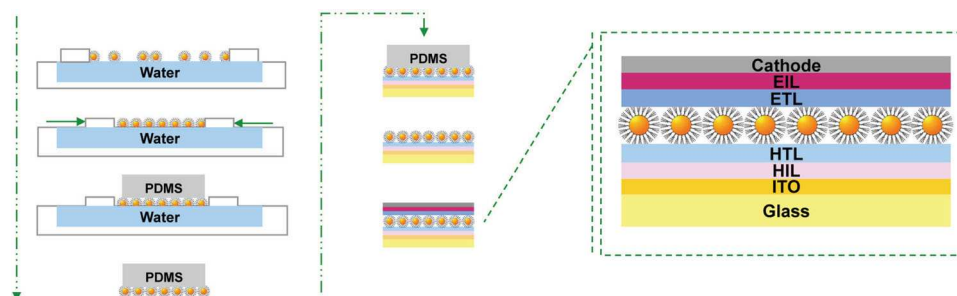


Figure 1. Step-by-step description of the developed QD deposition method. QDs are compressed and deposited on a PDMS stamp using the Langmuir–Schaeffer technique. Subsequently the QDs are transferred on organic materials used in a OLED stack. (HIL: hole injection layer, HTL: hole transport layer, HBL: hole blocking layer, ETL: electron transport layer).

Figure 1. First, in order to form a QD monolayer, a Langmuir trough in hydrophobic Teflon is used. A known quantity of QDs is dispersed in chloroform and spread on the surface of deionized water. Typically, only 30 μL of a 10 mg mL^{-1} solution are required, which is much less material consuming than in the case of the spin-coating process where commonly milliliters of colloidal solution are used. Moreover, this quantity is enough to cover a 200 cm^2 area. After the evaporation of chloroform, the barriers are closed to compress the nanocrystals and form a compact film. The surface pressure is monitored with a Wilhelmy plate and compression is performed until a given surface pressure of typically 30 mN m^{-1} is achieved. A PDMS stamp (without parylene C) is then approached horizontally to the surface and gently pulled out of the water. After drying, the QDs are ready to be stamped on devices by regular stamping and subsequently layers of organic materials and the metal electrode can be evaporated. After the final step of encapsulation, electro-optical tests can be performed.

Some advantages deserve to be highlighted. First, our process is an organic-solvent-free method and QDs can be stamped on various substrates, in particular on LED stacks containing small molecules. Moreover, a large variety of QDs can

be used: the basic requirement of immiscibility with water is generally fulfilled for all types of QDs synthesized in organic solvents and whose stabilization is assured by steric repulsion induced by surface ligands with long alkyl chains. Second, the QD organization in large area films is better controlled than with classical spin coating, which is very important to obtain a better color purity of displays. The potential of the Langmuir–Blodgett method for the preparation of very homogeneous QD layers, PbS in that case, on relatively large areas (more than square centimeters) was demonstrated by Justo et al.^[13] Third, the thickness of the QD layer can be controlled by the number of times the PDMS stamp is brought into contact with the QD Langmuir film. High-resolution patterning is also possible by molding PDMS stamps before using them, which is a crucial point for developing full-color displays.^[1] Finally, in contrast to spin coating, no wastage of QDs occurs in our process, leading to a significant reduction of the QDLEDs' production costs.

In order to optimize the QDs' organization and reduce cracks, the formation of the QD film was observed in situ during the compression thanks to a Brewster Angle Microscope (cf. **Figure 2**) and the surface pressure was monitored in parallel. This microscope is based on the fact that at a given angle,

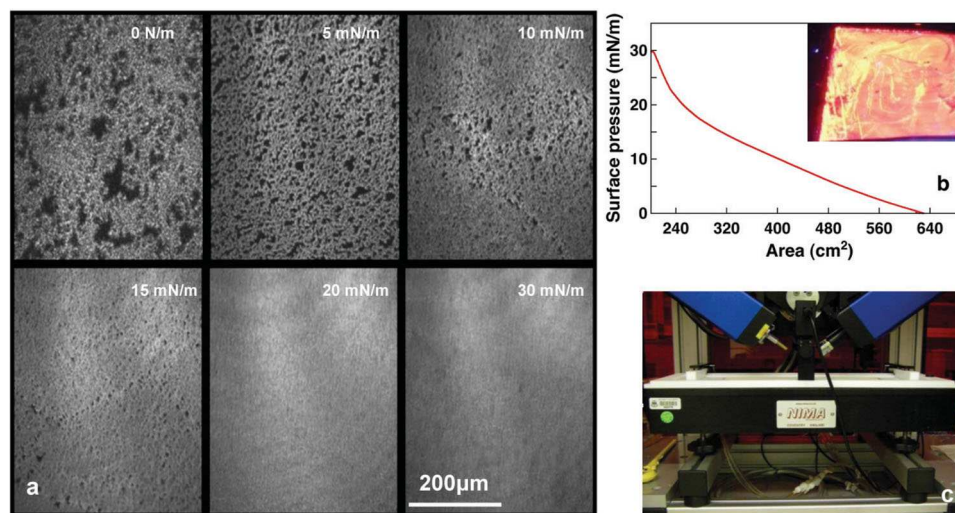


Figure 2. a) In situ observation of QD compression with a Brewster Angle Microscope. b) Isotherm curve of pressure surface vs. area during compression of QDs. Inset: QD film under UV light. c) Langmuir trough and Brewster Angle Microscope.

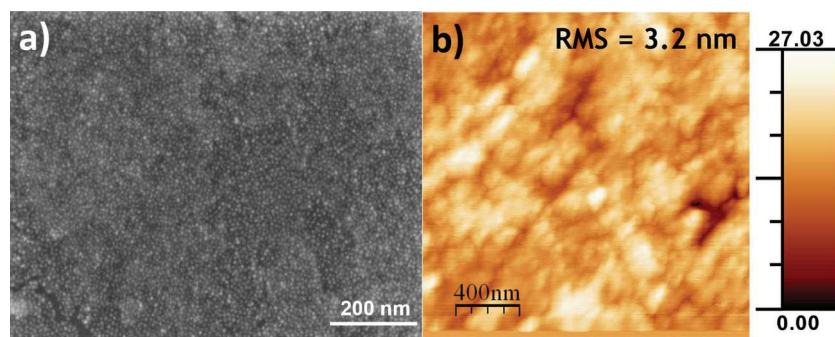


Figure 3. SEM (a) and AFM (b) image of a QD monolayer transferred onto a silicon substrate.

the Brewster angle, an incident ray of light polarized in the incidence plane, is completely reflected by the surface and can be collected by a camera properly placed in the reflected ray direction. In our case, with a water surface in contact with air and a laser source of 532 nm, this angle is 53° . In Figure 2b, a typical surface–pressure isotherm of CdSe/CdS/ZnS QDs is presented. This curve can be easily interpreted by means of the Brewster Angle microscopy images shown in Figure 2a. When QDs are just spread on water, their behavior is close to that of a gas and no interaction between them is observed. At a given surface pressure, QDs, or more precisely QD ligands, start to touch each other. As the surface pressure increases liquid phase behavior is obtained. As soon as the QDs cannot move anymore because of the lack of space, they exhibit solid phase behavior. Under further increasing pressure the surface becomes too small compared to the total surface occupied by the QDs, which leads to collapsing and cracking of the QD film. Cracks after collapsing of the QD layer can be clearly observed under UV light (cf. inset of Figure 2b). In Figure 3 scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images of a QD monolayer transferred onto a silicon substrate reveal that at a given surface pressure (between 25 and 30 mN m⁻¹ in this case) the QDs are very well organized in a compact and homogeneous monolayer. The surface coverage determined from SEM is at least 95% and the surface roughness from AFM is 3.2 nm RMS. Figure 4

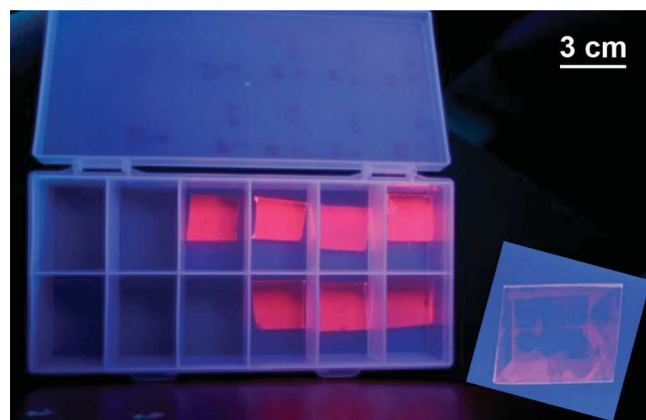


Figure 4. QD monolayers after transfer onto PDMS stamps using the Langmuir–Schaeffer method (left) and after transfer onto an OLED device (right; the device structure is visible).

shows the QD monolayers after their transfer from the water surface to PDMS stamps. Importantly, the inset reveals that the transfer from the stamp to the device is efficient. At the same time the diode layout can clearly be distinguished. To explain the successful transfer steps, we have to consider that the surface ligands covering the QDs (stearic acid, oleylamine) contain long hydrophobic chains. For this reason, the transfer from water to the stamp is energetically favorable. On the other hand, the surface energy of PDMS is very low (21.5 dyn cm⁻¹) and therefore, when transferring from the stamp to the device, the QDs are “glued” onto the small molecules layer.^[14]

Finally, we implemented the described QD deposition technique to develop QDLEDs. A detailed description of the device fabrication is provided in the Experimental Section. In brief, on an ITO-coated glass substrate, a p-doped layer of 2,2',7,7'-tetra(*n,n*-di-tolyl)amino-spiro-bifluorene (spiro-TTB) doped with tetrafluorotetracyano-*p*-quinodimethane (F4TCNQ) has been deposited. Next, a HTL of *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) was evaporated. The QDs were transferred onto this layer by using the method described above. Finally, a layer of 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP), an n-doped layer, and silver were thermally evaporated. Electro-optical characterizations of the obtained diodes are given in Figure 5a and Figure 6. The energy levels of the materials used in our device are represented in Figure 5b. The emission of the device is dominated by the narrow peak of the QDs whose solution photoluminescence spectrum is centered at 620 nm with a FWHM of 25 nm. A broadening (FWHM: 35 nm) and a slight red-shift of 8 nm are observed in the electroluminescence spectrum. This is attributed to the fact that in the device the QDs are deposited as a close-packed film. Charge transfer processes are affected and interparticle energy transfer becomes possible by this environmental change resulting in apparently reduced quantum confinement.^[15] When plotted on the Commission International d'Eclairage (CIE) chromaticity diagram, the CIE coordinates

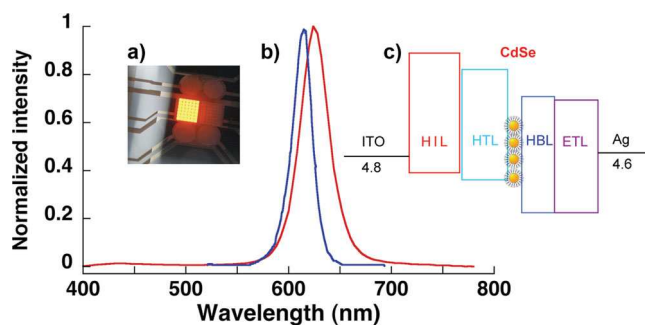


Figure 5. a) Photograph of the obtained QDLED under operation (bias voltage: 4 V). b) Photoluminescence spectrum (blue) in hexane using an excitation wavelength of 405 nm and electroluminescence spectrum (red) showing high color purity. Maximum intensities are measured for 620 nm (FWHM 25 nm) and 628 nm (FWHM 35 nm), respectively. c) Energy level scheme of the materials used in the QDLED.

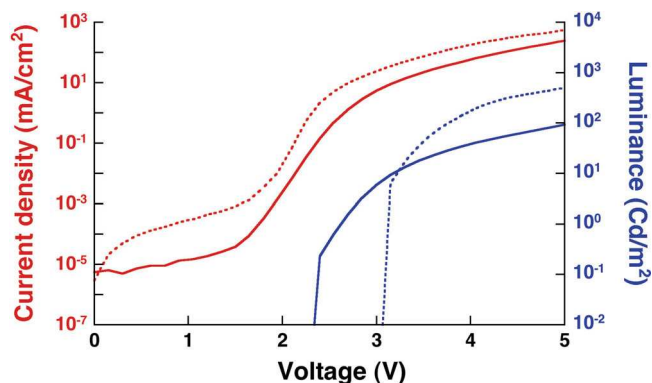


Figure 6. Current density and luminance vs. voltage showing the low turn-on voltage (2.4 V) and weak leakage current density of the obtained QDLED (solid lines). The characteristics of an identical device without QDs are shown for comparison (dashed lines).

of our device are (0.57; 0.4) corresponding to an orange-red color. The low value of the QDLED turn-on voltage of 2.4 V shows that charge balance in the device is equilibrated. Moreover, the observed leakage current densities of 10^{-5} mA cm $^{-2}$ are similar to those obtained with diodes entirely composed of small molecules. The maximum luminance of 170 Cd m $^{-2}$ is reached at 6 V and the maximum EQE accounts for 0.11% at 2.4 V (cf. Figure 6). For a reference device of identical structure but without emissive QD layer, a maximum EQE of 0.12% is obtained at 4.3 V. We can therefore conclude that the comparably low efficiency results from the device architecture whose optimization is currently underway.

In conclusion, we have developed a solvent free method for the deposition of colloidal nanocrystals on organic materials. Using this method, it is possible to obtain compact and homogeneous QD monolayers on large substrates, which is a key point for developing light-emitting devices of high color purity. We have implemented this technique to realize a QDLED showing narrow emission, low turn-on voltage, and low leakage current. In view of its advantages, it is very likely that the described technique will contribute to the development of more efficient devices in the future, notably through the optimization of the device architecture. Combining cost-efficiency and simplicity, it also paves the way for QDs to be used in displays for mass-production.

Experimental Section

Quantum Dot Synthesis: The synthesis of CdSe/CdS/ZnS core/shell QDs has been described by Protière et al.^[16] In brief, the core CdSe QDs were synthesized using cadmium stearate (8 mmol), stearic acid (184 mmol), oleylamine (66 mL, 200 mmol), and 1-octadecene (ODE, 400 mL). This mixture was heated to 250 °C and 100 mL of a 0.4 M solution of selenium in trioctylphosphine (TOP) were quickly injected (reaction time: 15 min). In a second step, a CdS/ZnS shell was grown on the obtained 4 nm CdSe nanocrystals by dispersing 5 μ mol of nanocrystals in a mixture of ODE (285 mL) and oleylamine (275 mL). At 200 °C, a mixture of cadmium ethylxanthate (0.62 mmol) dissolved in TOP (7.8 mL) and cadmium stearate (1.86 mmol) dispersed in ODE (21.7 mL), corresponding to the estimated quantity for 1.3 CdS monolayers, was injected within 30 min using a syringe-pump. The temperature was then set to 235 °C for 10 min, followed by the addition

of a mixture of zinc ethylxanthate (2.5 mmol) in TOP (30 mL) and zinc stearate (7.5 mmol) in ODE (100 mL), corresponding to the estimated quantity for 2.5 ZnS monolayers within 45 min.

Langmuir Compression: A Nima 712 trough was used to produce QD monolayers. Typically, 30 μ L of a QD colloidal solution at 10 mg mL $^{-1}$ in chloroform were dispersed on the water surface. Before closing the barriers at 10 cm 2 min $^{-1}$, chloroform was allowed to evaporate for 3 min. During compression, a Wilhelmy plate monitored surface pressure. Usually, the surface pressure target was 30 mN m $^{-1}$. At this point, PDMS stamps were approached horizontally to the surface and gently pulled out of the water. The obtained QD films were dried for 10 min in an oven at 70–120 °C to eliminate water from the stamp.

PDMS (Sylgard 184) was prepared using a 10:1 ratio of polymer and curing agent. Five hours at 60 °C were necessary to bake the mixture, previously molded on a silicon wafer.

QDLEDs: The structure of the prepared QDLED consisted of a multi-layer stack, comprising the emissive QD layer sandwiched between layers of small molecules. The latter were obtained by evaporation at a pressure below 10^{-7} mbar with a growth speed of approximately 1 Å s $^{-1}$. Holes are injected from the precleaned ITO anode through a 32 nm thick layer of spiro-TTB doped with F4TCNQ. A 10 nm thick HTL of NPB was added. The QDs were transferred on this layer using the method described above. BCP was chosen as the HBL (8 nm), and a 40 nm thick layer of n-doped 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) was used for electron injection. Finally, a cathode of silver (100 nm) was evaporated to complete the fabrication of the device. Before further characterization, the device was encapsulated with a glass cover.

Electro-Optical Characterizations: SEM analysis was performed using a Zeiss ultra-55 microscope. Electro-optical performances of QDLEDs were measured with a Keithley 2000 and a Spectra Scan Photo-Research 650. All the measurements were performed at room temperature in air.

Acknowledgements

The authors thank their colleagues Tony Jullien, Thierry Farjot, Ahlem Ghazouani, and Marie-Line Pourteau for the small molecules deposition in devices presented in this work, Dr. Nicolas Nerambourg for the synthesis of the used CdSe/CdS/ZnS QDs, and Antoine de Kergommeaux for AFM imaging. This work was supported by the French National Research Agency (ANR) through the Carnot funding. Cécile Philippot benefits from funding by the CEA transversal Nanoscience program. The authors further acknowledge Dr. Oleg Konovalov and Dr. Roberto Nervo from ESRF for providing access to their Langmuir trough and assistance for its use.

Received: March 8, 2012

Revised: May 4, 2012

Published online:

- [1] Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, Y. Li, *Nat. Photonics* **2007**, 1, 717.
- [2] T.-H. Kim, K.-S. Cho, E. K. Lee, S. J. Lee, J. Chae, J. W. Kim, D. H. Kim, J.-Y. Kwon, G. Amaratunga, S. Y. Lee, B. L. Choi, Y. Kuk, J. M. Kim, K. Kim, *Nat. Photonics* **2011**, 5, 176.
- [3] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, 370, 355.
- [4] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, U. Banin, *Science* **2002**, 295, 1506.
- [5] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 1316.
- [6] M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, *Synth. Met.* **1999**, 102, 1213.
- [7] S. Coe-Sullivan, W. K. Woo, M. G. Bawendi, V. Bulovi, *Nature* **2002**, 420, 3.
- [8] H. Bourvon, S. Le Calvez, D. Vaufray, S. Meunier Della Gatta, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2011**, 1286, 2.
- [9] L. Kim, P. O. Anikeeva, S. A. Coe-Sullivan, J. S. Steckel, M. G. Bawendi, V. Bulovi, *Nano Lett.* **2008**, 8, 4513.

- [10] P. O. Anikeeva, C. F. Madigan, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, V. Bulovi, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 085434.
- [11] J. N. Lee, C. Park, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 6544.
- [12] K. Lambert, R. K. Capek, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, D. Van Thourhout, W. Heiss, Z. Hens, *Langmuir* **2010**, 26, 7732.
- [13] Y. Justo, I. Moreels, K. Lambert, Z. Hens, *Nanotechnology* **2010**, 21, 295606.
- [14] A. Rizzo, M. Mazzeo, M. Palumbo, G. Lerario, G. S. D'Amone, R. Cingolani, G. Gigli, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1886.
- [15] T. D. T. Ung, T. T. Pham, Q. L. Nguyen, L. Li, P. Reiss, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 073102.
- [16] M. Protière, N. Nerambourg, O. Renard, P. Reiss, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 6, 472.
-

A step by step strategy for solution-processed quantum dots light emitting diodes

Hélène Bourvon¹, Stéphanie Le Calvez¹, David Vaufrey¹, Sylvia Meunier Della Gatta¹,
¹CEA-LETI, MINATEC Campus, DIHS/LTCV, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9 France

ABSTRACT

Solution-based printing and coating processes have the potential to dramatically reduce the production costs of Organic Light Emitting Diodes. This is particularly true for Quantum Dots Light Emitting Diode (QDLEDs), the newborn in the field of LEDs, due to quantum dots price prohibiting wastage. Here, we report our latest results on the development of solution-processed QDLEDs. We have implemented a layer by layer strategy, from a whole evaporated small molecule based OLED to a hybrid QDLED developed by wet deposition techniques for the first layers and by evaporation for the last ones. Intermediate steps are discussed in this paper.

First, we have worked on a poly(3,4-ethylenedioxythiophene poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) layer. The PEDOT:PSS formulation for inkjet printing and spin coating were optimised: wettability on an ITO substrate, jettability of the inkjet formulation and baking conditions were studied. Additives as surfactant and ethylene glycol were added to the commercial inkjet grade solution to improve the deposition process. As a consequence to this study, anisotropic conductivity of PEDOT:PSS was observed and is reported here. In particular, ethylene glycol demonstrated a strong ability to increase the parallel conductivity by several orders of magnitude, but not the vertical one.

Then, inkjet-printed and spin-coated device performances are compared to complete this first study. Hybrid devices with an efficacy of 12cd/A at 4V were obtained, with 2.17 % of EQE, and a luminance of 4000 cd/m² at 4V.

Finally, we succeeded in the development of our first QDLED based on CdSe core/ CdS-ZnS shell quantum dots emitting at a wavelength of 600nm. Quantum dots were inkjet printed, in order to waste as little as possible this very expensive material.

INTRODUCTION

Small molecules-based Organic Light-Emitting Devices (OLEDs) are well mastered in research teams and evaporation processes are being transferred to the industry for applications like cell phone screens or TV set. Nevertheless, this technique is still very expensive and difficult to adapt for large area and mass production. That is why a way to reduce production costs has to be found. One way to face this issue could be the use of solutions. Polymers or solvable molecules could be deposited by spin coating or inkjet printing on a drop-on-demand mode, which could reduce wastage of active molecules by far, from 95% in evaporation machine to a few percents for inkjet process. Unfortunately, it is still difficult to master material properties in solution-based layers. Solvents must be chosen carefully to avoid interface troubles and dissolution of successive layers.

Moreover, for specific applications, it is important to have a very narrow emission spectrum. Quantum dots (QDs) are particularly suitable because their emitted wavelength can be accurately tuned by their nature and their size. We chose to study those emitters by inkjet printing quantum dots (QDs) of CdSe core/CsD-ZnS shell [1],[2].

In this work, we present our first results of hybrid OLEDs and QDLEDs, using for the first layers both spin coating and inkjet printing processes.

EXPERIMENT

In order to develop our first QDLED, we chose to adopt a layer by layer strategy to validate performances of individual layers, as described in Figure 1. Values of Indium Tin Oxide (ITO), PEDOT:PSS and Ag work functions are indicated. We started from a reference OLED stack without any PEDOT:PSS and changed layers step by step. We tried to develop deposition methods in order to compare their electro-optical performances and choose the best.

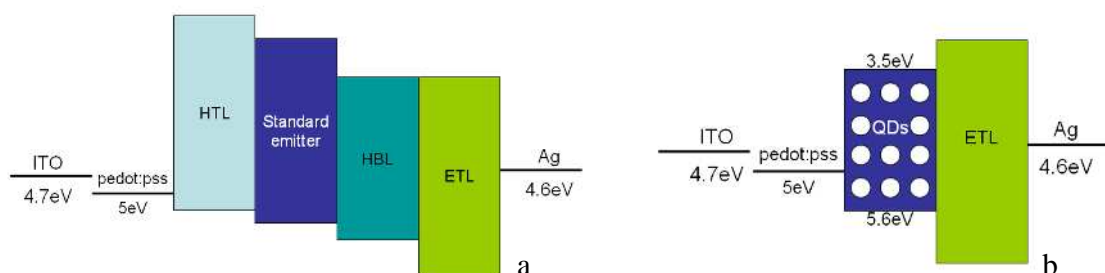


Figure 1: A step by step strategy for QDLED fabrication, from one polymer layer (a), to our first QDLED (b)

The devices based on ITO glass substrate as anode were fabricated as follows. First, we compared two coating techniques for the PEDOT:PSS layer. As inkjet printing requires special ink formulation with some given properties, we worked with two different grades : H.C. Stark, Clevios Al 4083 for spin coating experiments and Clevios P JET for inkjet ones using a DMP 2800 inkjet printer.

For both processes, an O₂ plasma treatment is done on the ITO substrate to improve PEDOT:PSS wettability on ITO. A contact angle measurement (with DSA100 by Kruss) gave us an angle of 63° before treatment and a total wettability after 1 minute of treatment at 265W.

PEDOT: PSS, a water soluble polymer is helpful to planarize the ITO anode and improve the hole injection efficiency. We focused on ink formulation and baking conditions to optimize our deposition conditions.

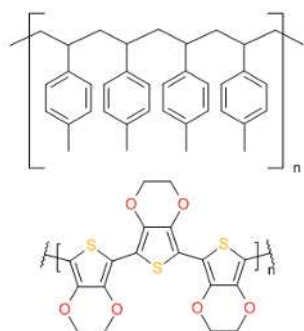


Figure 2: PEDOT:PSS molecule

Then after the first polymer layer deposition, we evaporated small molecules in the organic chamber of our OLED cluster deposition tool, or deposited directly quantum dots, Figure 1.

To deposit quantum dots, we used inkjet printing, one of the most appropriate technique avoiding as much as possible wastage of this expensive material. We prepared a solution of CdSe core/ CdS-ZnS shell in chlorobenzene at 4mg/ml and inkjet printed it with a drop spacing of 10 μm . Those QDs emit mainly at a wavelength of 600nm, Figure 3 (right).

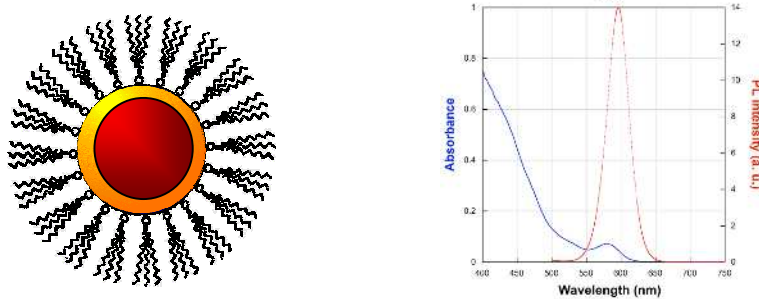


Figure 3: Schema of a Quantum Dot with its core, shell and ligands (left) and absorbance/photoluminescence of QDs used in this study (right)

A metallic cathode was deposited through a shadow mask by vacuum thermal evaporation in the metallic chamber of our OLED cluster tool, at the end of the process in both cases.

RESULTS AND DISCUSSION

A study of PEDOT:PSS as a hole injection layer above ITO

Because of our printer requirements (viscosity 10-12cPs, surface tension 28-33 mN/m) and in order to improve PEDOT:PSS conductivity [3], we added Dimethyl Sulfoxid (DMSO) or Ethylene Glycol (EG) to the commercial inkjet grade. We managed to improve parallel conductivity by 3 orders of magnitude, from 2 mS/cm to 2 S/cm, Figure 4. As DMSO and EG have almost the same effect, we chose to use 5% in volume of EG for viscosity requirements.

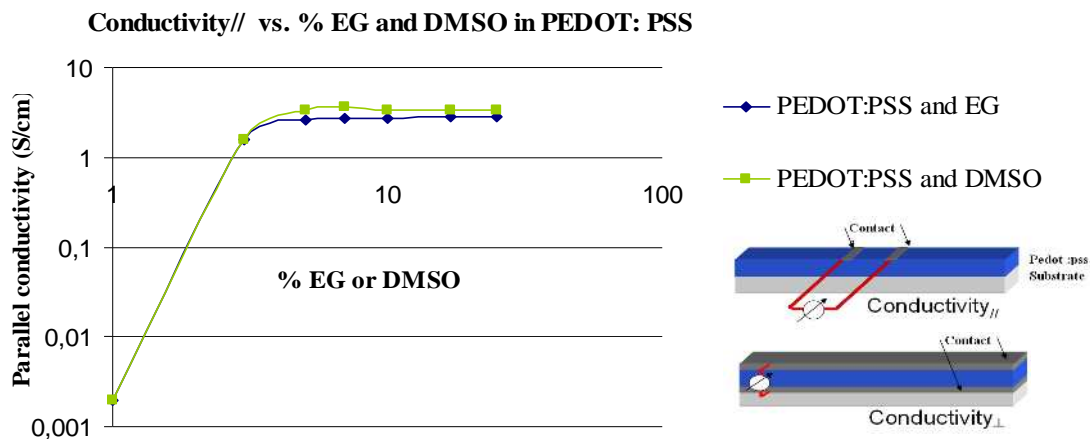


Figure 4 Improvement of pedot: pss parallel conductivity with EG and DMSO, and methods of measurement of parallel and perpendicular conductivities

Perpendicular conductivity is around $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm, which is coherent with already published data [4]. This non-commonly-known anisotropy shall have a strong impact for our devices, because stacks are designed for perpendicular uses. We based our baking optimizations

on measurements of perpendicular conductivity. We added 5% in volume of ethylene glycol and a non-ionic surfactant for better inkjet conditions (viscosity, surface tension), and baked at 200°C for 15 minutes under nitrogen for Clevios P JET. We did not change the formulation of the PEDOT:PSS spin coating grade Al4083 but we applied a specific curing at 100°C for 15 minutes under nitrogen.

Then, we compared devices made with PEDOT:PSS inkjet printed or spin coated. The following Figure 5 gives electro-optics characteristics for both device types.

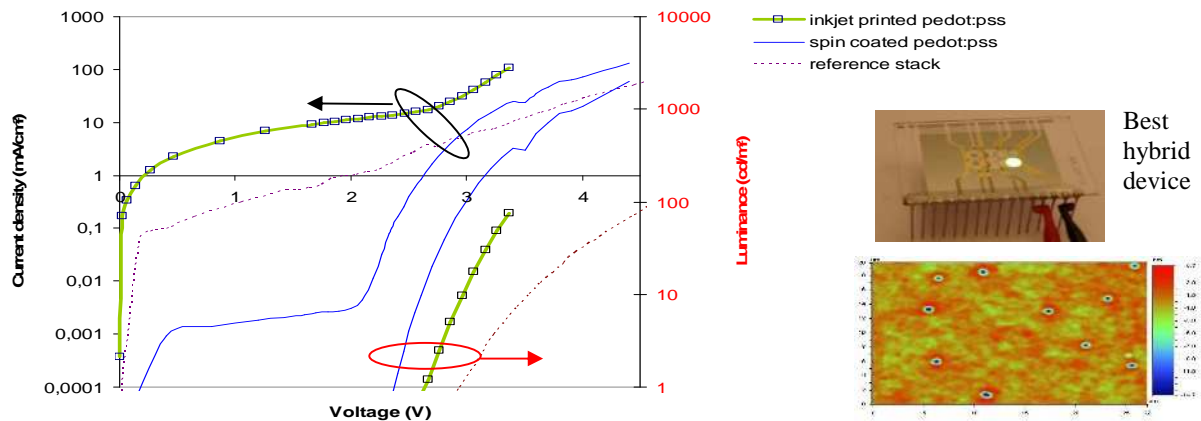


Figure 5: Current density/voltage and luminance/voltage characteristics of device (a). Black and red arrows indicate that curves relates to the pointed axis. The inset shows the inkjet printed devices (stack a) with inhomogeneities due to PEDOT:PSS deposit by inkjet printing. Optical profilometer experiment reinforces this aspect as void (in blue) can be observed.

Figure 5 shows that PEDOT:PSS is a good injection layer. It planarizes ITO and reduces leakage currents due to ITO roughness. It helps to reduce the turn-on voltage thanks to its work function of 5 eV, Table 1.

The best obtained performances, using a green phosphorescent emitter, are as follows: an efficacy of 12Cd/A at 4V, an external quantum efficiency (EQE) of ~2% and a luminance of 4000Cd/m² at 4V (inset photo of Figure 5).

Besides, comparing performances of inkjet printed and spin coated devices, and even after optimizations of both formulations in terms of conductivity and jettability, spin coated devices seems to be better. Leakage currents and turn-on voltage are lower, Table 1. No doubt that this is due to the fact that inkjet printed layers are more inhomogeneous than spin coated ones which causes micro short-circuits.

	Reference stack without pedot:pss	Spin coated pedot:pss	Inkjet printed pedot:pss	Std evaporated stack
Leakage current density (at 1V)	0,3 mA/cm²	1.10^{-3} mA/cm²	7 mA/cm²	1.10^{-5} mA/cm²
Turn-on voltage (luminance >1 cd/m²)	3V	2,4V	2,8V	Not known for this emitter

Table 1: Comparison of devices performances

Our first QDLED

The QDLED stack was ITO/PEDOT:PSS (spin coated)/QDs (inkjet printed)/Electron Transport Layer/Ag. In order to achieve QDs inkjet, we adapted the piezo waveforms of the DMP cartridge instead of modifying their formulation as we did for PEDOT:PSS.

Electro-optical characteristics of this device are given in the following Figure 6.

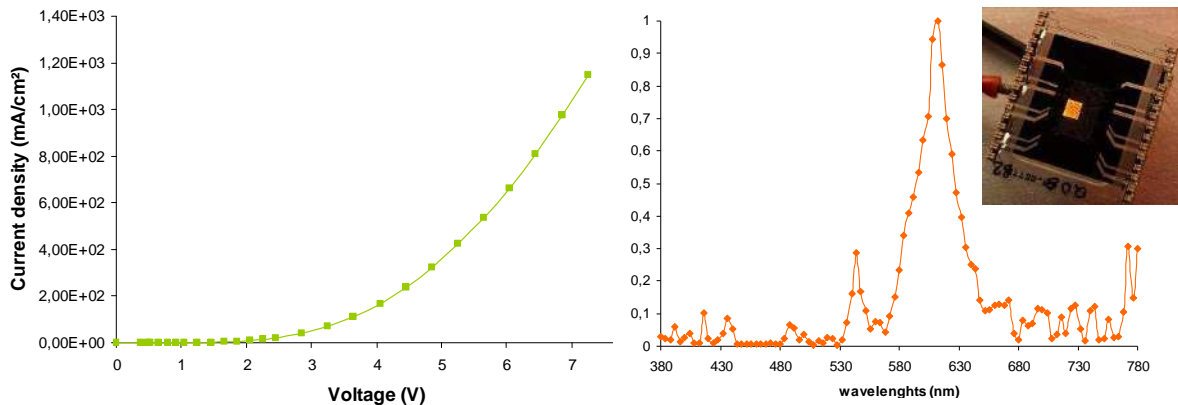


Figure 6: Current density/voltage characteristics and electroluminescence spectrum of device (b). The inset photo shows the emitting QDLED

Furthermore, Figure 6 reveals that we have important leakage currents, probably due to an inhomogeneous QD layer as we can observe on AFM and SEM images on Figure 7. Luminance was around 100Cd/m² which is a modest value but should be easily improved with some optimization tests, specifically on inkjet. The electroluminescence spectrum reveals a narrow emission spectrum, with a FWHM of 33 nm, which is coherent with the photoluminescence spectrum, Figure 3. For the first structure, the FWHM was 76nm.

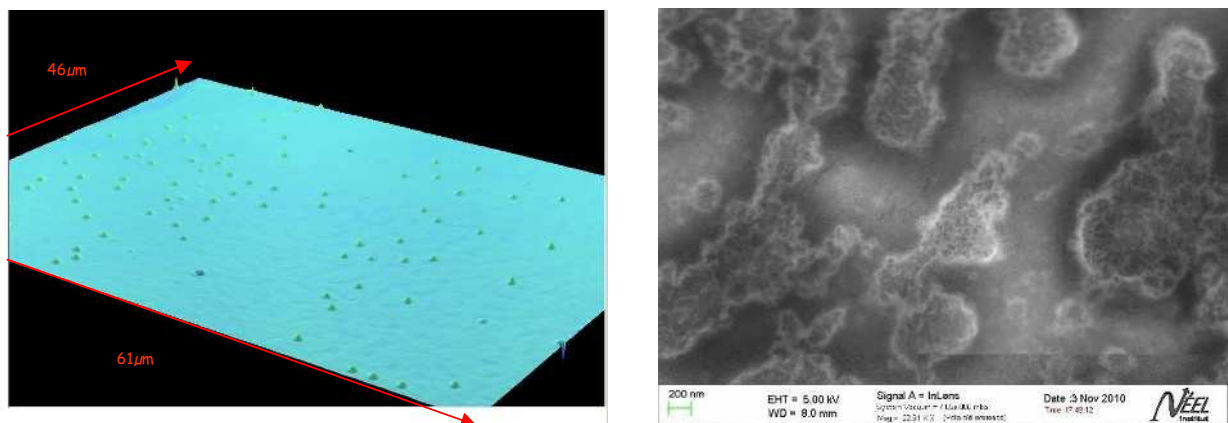


Figure 7: Observation of QD layer by AFM (left) and SEM (right)

In the future, optimization of our deposits will be studied. We will try to homogenize surfaces of QD layers using a new method of deposit based on stamping. Moreover, we will work on hole injection layers, optimizing inkjet parameters (QD concentration, drop spacing, printing strategy) and polymer formulations. Trials with new grades of PEDOT:PSS and new kinds of polymers are planned. We will also try to add a hole transport layer to make it easier for holes to reach the QDs layer for recombination. AFM and SEM studies will help us to understand links between electro-optical performances and roughness.

CONCLUSIONS

In summary, our first PEDOT:PSS based OLED gave us a good starting point to develop a QDLED. We studied different wet processes, and even if inkjet printing gave us lower performances than spin coating for PEDOT:PSS, this technique remains very interesting from an economical point of view, specifically for quantum dots deposit. Our first fabricated QDLED demonstrated encouraging characteristics which should be enhanced by working on inkjet printing parameters like drop spacing, QDs concentration and solvents.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to acknowledge Dr. Peter Reiss and Dr. Cécile Philippot, from CEA Grenoble, DSM, INAC, SPrAM/LEMOH for supplying us some quantum dots and for their help in this project. This work was supported by the French National Research Agency (ANR) through the Carnot funding and by the French Nanosciences Transversal Program.

REFERENCES

1. Anikeeva, P.O., et al., *Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum*. Nano Letters, 2009. **9**(7): p. 2532-2536.
2. Haverinen, H.M., R.A. Myllylä, and G.E. Jabbour, *Inkjet printing of light emitting quantum dots*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(7).
3. Ouyang, J., et al., *On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment*. Polymer, 2004. **45**(25): p. 8443-8450.
4. Nardes, A.M., R.A.J. Janssen, and M. Kemerink, *A morphological model for the solvent-enhanced conductivity of PEDOT:PSS thin films*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(6): p. 865-871.

Journal of Photonics for Energy

SPIEDigitalLibrary.org/jpe

On the way to wafer-level quantum dot light-emitting diodes

Hélène Bourvon
Stéphanie Le Calvez
Hani Kanaan
Sylvia Meunier Della Gatta
Cécile Philippot
Peter Reiss